

TRAITE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

PCT

NOTIFICATION D'ELECTION

(règle 61.2 du PCT)

Expéditeur: le BUREAU INTERNATIONAL

Destinataire:

Assistant Commissioner for Patents
United States Patent and Trademark
Office
Box PCT
Washington, D.C.20231
ÉTATS-UNIS D'AMÉRIQUE

en sa qualité d'office élu

Date d'expédition (jour/mois/année) 27 janvier 2000 (27.01.00)	
Demande internationale no PCT/FR99/01210	Référence du dossier du déposant ou du mandataire R 98071
Date du dépôt international (jour/mois/année) 21 mai 1999 (21.05.99)	Date de priorité (jour/mois/année) 26 mai 1998 (26.05.98)
Déposant HEDOUIN, Catherine etc	

1. L'office désigné est avisé de son élection qui a été faite:

☒ dans la demande d'examen préliminaire international présentée à l'administration chargée de l'examen préliminaire international le:

22 décembre 1999 (22.12.99)

☐ dans une déclaration visant une élection ultérieure déposée auprès du Bureau international le:

2. L'élection ☒ a été faite

☐ n'a pas été faite

avant l'expiration d'un délai de 19 mois à compter de la date de priorité ou, lorsque la règle 32 s'applique, dans le délai visé à la règle 32.2b).

Bureau international de l'OMPI
34, chemin des Colombettes
1211 Genève 20, Suisse

no de télécopieur: (41-22) 740.14.35

Fonctionnaire autorisé

Jean-Marie McAdams

no de téléphone: (41-22) 338.83.38

TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

PCT

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

(article 18 et règles 43 et 44 du PCT)

Référence du dossier du déposant ou du mandataire R 98071	POUR SUITE A DONNER voir la notification de transmission du rapport de recherche internationale (formulaire PCT/ISA/220) et, le cas échéant, le point 5 ci-après	
Demande internationale n° PCT/FR 99/ 01210	Date du dépôt international (jour/mois/année) 21/05/1999	(Date de priorité (la plus ancienne) (jour/mois/année) 26/05/1998
Déposant RHODIA CHIME.et.al.		

Le présent rapport de recherche internationale, établi par l'administration chargée de la recherche internationale, est transmis au déposant conformément à l'article 18. Une copie en est transmise au Bureau international.

Ce rapport de recherche internationale comprend 3 feuilles.

☒ Il est aussi accompagné d'une copie de chaque document relatif à l'état de la technique qui y est cité.

1. Base du rapport

a. En ce qui concerne la **langue**, la recherche internationale a été effectuée sur la base de la demande internationale dans la langue dans laquelle elle a été déposée, sauf indication contraire donnée sous le même point.

☐ la recherche internationale a été effectuée sur la base d'une traduction de la demande internationale remise à l'administration.

b. En ce qui concerne **les séquences de nucléotides ou d'acides aminés** divulguées dans la demande internationale (le cas échéant), la recherche internationale a été effectuée sur la base du listage des séquences :

☐ contenu dans la demande internationale, sous forme écrite.

☐ déposée avec la demande internationale, sous forme déchiffrable par ordinateur.

☐ remis ultérieurement à l'administration, sous forme écrite.

☐ remis ultérieurement à l'administration, sous forme déchiffrable par ordinateur.

☐ La déclaration, selon laquelle le listage des séquences présenté par écrit et fourni ultérieurement ne vas pas au-delà de la divulgation faite dans la demande telle que déposée, a été fournie.

☐ La déclaration, selon laquelle les informations enregistrées sous forme déchiffrable par ordinateur sont identiques à celles du listage des séquences présenté par écrit, a été fournie.

2. ☐ Il a été estimé que certaines revendications ne pouvaient pas faire l'objet d'une recherche (voir le cadre I).

3. ☐ Il y a absence d'unité de l'invention (voir le cadre II).

4. En ce qui concerne le titre,

☒ le texte est approuvé tel qu'il a été remis par le déposant.

☐ Le texte a été établi par l'administration et a la teneur suivante:

5. En ce qui concerne l'abrégé,

☒ le texte est approuvé tel qu'il a été remis par le déposant

☐ le texte (reproduit dans le cadre III) a été établi par l'administration conformément à la règle 38.2b). Le déposant peut présenter des observations à l'administration dans un délai d'un mois à compter de la date d'expédition du présent rapport de recherche internationale.

6. La figure des dessins à publier avec l'abrégé est la Figure n°

☐ suggérée par le déposant.

☐ parce que le déposant n'a pas suggéré de figure.

☐ parce que cette figure caractérise mieux l'invention.

☐ Aucune des figures n'est à publier.

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/FR 99/01210

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 6 B01J23/06 B01D53/56 B01D53/94

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 B01J B01D C01F

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 9532 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E19, AN 95-243517 XP002091267 & JP 07 149519 A (KAWAKEN FINE CHEM CO LTD), 13 juin 1995 (1995-06-13)</p>	1-5, 7, 8
A	<p>abrégé</p> <p style="text-align: center;">--- -/--</p>	10, 12, 14

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

° Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- "&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

3 août 1999

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

24/08/1999

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Zuurdeeg, B

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 115, no. 8, 26 août 1991 (1991-08-26) Columbus, Ohio, US; abstract no. 77073, INOUE, MASASHI ET AL: "Synthesis of double oxides having spinel structure (zinc aluminate, zinc gallate) by the glycothermal method" XP002091651	1-5, 7, 8
A	abrégé & NIPPON KAGAKU KAISHI, no. 7, 1991, pages 1036-1038, ---	10, 12, 14
A	VALENZUELA M.A.; BOSCH P.; AGUILAR-RIOS G.; MONTOYA A.; SCHIFTER I.: "Comparison between sol-gel, coprecipitation and wet mixing synthesis of ZnAl ₂ O ₄ " JOURNAL OF SOL-GEL SCIENCE AND TECHNOLOGY., vol. 8, no. 1-3, 1997, pages 107-110, XP002091286 DORDRECHT NL page 107, colonne 2, ligne 3 - ligne 9 page 108, colonne 1, ligne 10 - page 109, colonne 1, ligne 4 tableau 1 ---	1-5, 7, 8, 10, 12-15
A	OTERO AREAN, C. ET AL: "Preparation and characterization of spinel-type high surface area Al ₂ O ₃ -ZnAl ₂ O ₄ mixed metal oxides by an alkoxide route" MICROPOROUS MATERIALS, vol. 8, no. 3, 4, 1997, pages 187-192, XP002091650 ---	1-5, 7, 8, 10, 12, 14, 15
A	EP 0 676 232 A (RHONE POULENC CHIMIE) 11 octobre 1995 (1995-10-11) revendications 1-9 colonne 1, ligne 25 - ligne 47 ---	1, 16-20
A	US 3 904 553 A (CAMPBELL LARRY E ET AL) 9 septembre 1975 (1975-09-09) -----	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 99/01210

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 7149519	A	13-06-1995	NONE	
EP 0676232	A	11-10-1995	FR 2718371 A	13-10-1995
			AU 699947 B	17-12-1998
			AU 1624595 A	26-10-1995
			BR 9501501 A	07-11-1995
			CA 2146601 A	09-10-1995
			CN 1113452 A	20-12-1995
			HU 71068 A	28-11-1995
			JP 7284662 A	31-10-1995
			US 5736114 A	07-04-1998
			US 5876681 A	02-03-1999
US 3904553	A	09-09-1975	NONE	

Expéditeur : L'ADMINISTRATION CHARGÉE DE
LA RECHERCHE INTERNATIONALE

PCT

NOTIFICATION DE TRANSMISSION DU
RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE
OU DE LA DECLARATION

(règle 44.1 du PCT)

Destinataire

RHODIA CHIMIE
25, quai Paul-Doumer
F-92408 Courbevoie Cédex
FRANCE

Date d'expédition
(jour/mois/année)

24/08/1999

Référence du dossier du déposant ou du mandataire

R 98071

POUR SUITE A DONNER

voir les paragraphes 1 et 4 ci-après

Demande internationale n°

PCT/FR 99/01210

Date du dépôt international

(jour/mois/année)

21/05/1999

Déposant

RHODIA CHIME.et.al.

1. ☒ Il est notifié au déposant que le rapport de recherche internationale a été établi et lui est transmis ci-joint.

Dépôt de modifications et d'une déclaration selon l'article 19 :

Le déposant peut, s'il le souhaite, modifier les revendications de la demande internationale (voir la règle 46):

Quand? Le délai dans lequel les modifications doivent être déposées est de deux mois à compter de la date de transmission du rapport de recherche internationale ; pour plus de précisions, voir cependant les notes figurant sur la feuille d'accompagnement.

Où? Directement auprès du Bureau international de l'OMPI
34, chemin des Colombettes
1211 Genève 20, Suisse
n° de télécopieur: (41-22)740.14.35

Pour des instructions plus détaillées, voir les notes sur la feuille d'accompagnement.

2. ☐ Il est notifié au déposant qu'il ne sera pas établi de rapport de recherche internationale et la déclaration à cet effet, prévue à l'article 17.2)a), est transmise ci-joint.

3. ☐ **En ce qui concerne la réserve** pouvant être formulée, conformément à la règle 40.2, à l'égard du paiement d'une ou de plusieurs taxes additionnelles, il est notifié au déposant que

☐ la réserve ainsi que la décision y relative ont été transmises au Bureau international en même temps que la requête du déposant tendant à ce que le texte de la réserve et celui de la décision en question soient notifiés aux offices désignés.

☐ la réserve n'a encore fait l'objet d'aucune décision: dès qu'une décision aura été prise, le déposant en sera avisé.

4. **Mesure(s) consécutive(s) :** Il est rappelé au déposant ce qui suit:

Peu après l'expiration d'un délai de **18 mois** à compter de la date de priorité, la demande internationale sera publiée par le Bureau international. Si le déposant souhaite éviter ou différer la publication, il doit faire parvenir au Bureau international une déclaration de retrait de la demande internationale, ou de la revendication de priorité, conformément aux règles 90bis.1 et 90bis.3, respectivement, avant l'achèvement de la préparation technique de la publication internationale.

Dans un délai de **19 mois** à compter de la date de priorité, le déposant doit présenter la demande d'examen préliminaire international s'il souhaite que l'ouverture de la phase nationale soit reportée à 30 mois à compter de la date de priorité (ou même au-delà dans certains offices).

Dans un délai de **20 mois** à compter de la date de priorité, le déposant doit accomplir les démarches prescrites pour l'ouverture de la phase nationale auprès de tous les offices désignés qui n'ont pas été élus dans la demande d'examen préliminaire international ou dans une élection ultérieure avant l'expiration d'un délai de 19 mois à compter de la date de priorité ou qui ne pouvaient pas être élus parce qu'ils ne sont pas liés par le chapitre II.

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la
recherche internationale



Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL-2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040. Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Patrick Gehl



Les présentes notes sont destinées à donner les instructions essentielles concernant le dépôt de modifications selon l'article 19. Les notes sont fondées sur les exigences du Traité de coopération en matière de brevets (PCT), du règlement d'exécution et des instructions administratives du PCT. En cas de divergence entre les présentes notes et ces exigences, ce sont ces dernières qui priment. Pour de plus amples renseignements, on peut aussi consulter le Guide du déposant du PCT, qui est une publication de l'OMPI.

Dans les présentes notes, les termes "article", "règle" et "instruction" renvoient aux dispositions du traité, de son règlement d'exécution et des instructions administratives du PCT, respectivement.

INSTRUCTIONS CONCERNANT LES MODIFICATIONS SELON L'ARTICLE 19

Après réception du rapport de recherche internationale, le déposant a la possibilité de modifier une fois les revendications de la demande internationale. On notera cependant que, comme toutes les parties de la demande internationale (revendications, description et dessins) peuvent être modifiées au cours de la procédure d'examen préliminaire international, il n'est généralement pas nécessaire de déposer de modifications des revendications selon l'article 19 sauf, par exemple, au cas où le déposant souhaite que ces dernières soient publiées aux fins d'une protection provisoire ou à une autre raison de modifier les revendications avant la publication internationale. En outre, il convient de rappeler que l'obtention d'une protection provisoire n'est possible que dans certains Etats.

Quelles parties de la demande internationale peuvent être modifiées?

Selon l'article 19, les revendications exclusivement.

Durant la phase internationale, les revendications peuvent aussi être modifiées (ou modifiées à nouveau) selon l'article 34 auprès de l'administration chargée de l'examen préliminaire international. La description et les dessins ne peuvent être modifiées que selon l'article 34 auprès de l'administration chargée de l'examen préliminaire international.

Lors de l'ouverture de la phase nationale, toutes les parties de la demande internationale peuvent être modifiées selon l'article 28 ou, le cas échéant, selon l'article 41.

Quand?

Dans un délai de deux mois à compter de la date de transmission du rapport de recherche internationale ou de 16 mois à compter de la date de priorité, selon l'échéance la plus tardive. Il convient cependant de noter que les modifications seront réputées avoir été reçues en temps voulu si elles parviennent au Bureau international après l'expiration du délai applicable mais avant l'achèvement de la préparation technique de la publication internationale (règle 46.1).

Où ne pas déposer les modifications?

Les modifications ne peuvent être déposées qu'auprès du Bureau international; elles ne peuvent être déposées ni auprès de l'office récepteur ni auprès de l'administration chargée de la recherche internationale (règle 46.2).

Lorsqu'une demande d'examen préliminaire international a été/est déposée, voir plus loin.

Comment?

Soit en supprimant entièrement une ou plusieurs revendications, soit en ajoutant une ou plusieurs revendications nouvelles ou encore en modifiant le texte d'une ou de plusieurs des revendications telles que déposées.

Une feuille de remplacement doit être remise pour chaque feuille des revendications qui, en raison d'une ou de plusieurs modifications, diffère de la feuille initialement déposée.

Toutes les revendications figurant sur une feuille de remplacement doivent être numérotées en chiffres arabes. Si une revendication est supprimée, il n'est pas obligatoire de renuméroter les autres revendications. Chaque fois que des revendications sont renumérotées, elles doivent l'être de façon continue (instruction 205.b)).

Les modifications doivent être effectuées dans la langue dans laquelle la demande internationale est publiée.

Quels documents doivent/pourvent accompagner les modifications?

Lettre (instruction 205.b)):

Les modifications doivent être accompagnées d'une lettre.

La lettre ne sera pas publiée avec la demande internationale et les revendications modifiées. Elle ne doit pas être confondue avec la "déclaration selon l'article 19.1)" (voir plus loin sous "Déclaration selon l'article 19.1)").

La lettre doit être rédigée en anglais ou en français, au choix du déposant. Cependant, si la langue de la demande internationale est l'anglais, la lettre doit être rédigée en anglais; si la langue de la demande internationale est le français, la lettre doit être rédigée en français.



La lettre doit indiquer les différences existant entre les revendications telles que déposées et les revendications telles que modifiées. Elle doit indiquer en particulier, pour chaque revendication figurant dans la demande internationale (étant entendu que des indications identiques concernant plusieurs revendications peuvent être groupées), si

- i) la revendication n'est pas modifiée;
- ii) la revendication est supprimée;
- iii) la revendication est nouvelle;
- iv) la revendication remplace une ou plusieurs revendications telles que déposées;
- v) la revendication est le résultat de la division d'une revendication telle que déposée.

Les exemples suivants illustrent la manière dont les modifications doivent être expliquées dans la lettre d'accompagnement:

1. [Lorsque le nombre des revendications déposées initialement s'élevait à 48 et qu'à la suite d'une modification de certaines revendications il s'élève à 51]:
"Revendications 1 à 15 remplacées par les revendications modifiées portant les mêmes numéros; revendications 30, 33 et 36 pas modifiées; nouvelles revendications 49 à 51 ajoutées."
2. [Lorsque le nombre des revendications déposées initialement s'élevait à 15 et qu'à la suite d'une modification de toutes les revendications il s'élève à 11]:
"Revendications 1 à 15 remplacées par les revendications modifiées 1 à 11."
3. [Lorsque le nombre des revendications déposées initialement s'élevait à 14 et que les modifications consistent à supprimer certaines revendications et à en ajouter de nouvelles]:
"Revendications 1 à 6 et 14 pas modifiées; revendications 7 à 13 supprimées; nouvelles revendications 15, 16 et 17 ajoutées." ou
"Revendications 7 à 13 supprimées; nouvelles revendications 15, 16 et 17 ajoutées; toutes les autres revendications pas modifiées."
4. [Lorsque plusieurs sortes de modifications sont faites]:
"Revendications 1-10 pas modifiées; revendications 11 à 13, 18 et 19 supprimées; revendications 14, 15 et 16 remplacées par la revendication modifiée 14; revendication 17 divisée en revendications modifiées 15, 16 et 17; nouvelles revendications 20 et 21 ajoutées."

"Déclaration selon l'article 19.1" (Règle 46.4)

Les modifications peuvent être accompagnées d'une déclaration expliquant les modifications et précisant l'incidence que ces dernières peuvent avoir sur la description et sur les dessins (qui ne peuvent pas être modifiés selon l'article 19.1)).

La déclaration sera publiée avec la demande internationale et les revendications modifiées.

Elle doit être rédigée dans la langue dans laquelle la demande internationale est publiée.

Elle doit être succincte (ne pas dépasser 500 mots si elle est établie ou traduite en anglais).

Elle ne doit pas être confondue avec la lettre expliquant les différences existant entre les revendications telles que déposées et les revendications telles que modifiées, et ne la remplace pas. Elle doit figurer sur une feuille distincte et doit être munie d'un titre permettant de l'identifier comme telle, constitué de préférence des mots "Déclaration selon l'article 19.1)".

Elle ne doit contenir aucun commentaire dénigrant relatif au rapport de recherche internationale ou à la pertinence des citations que ce dernier contient. Elle ne peut se référer à des citations se rapportant à une revendication donnée et contenues dans le rapport de recherche internationale qu'en relation avec une modification de cette revendication.

Conséquence du fait qu'une demande d'examen préliminaire international ait déjà été présentée

Si, au moment du dépôt de modifications effectuées en vertu de l'article 19, une demande d'examen préliminaire international a déjà été présentée, le déposant doit de préférence, lors du dépôt des modifications auprès du Bureau international, déposer également une copie de ces modifications auprès de l'administration chargée de l'examen préliminaire international (voir la règle 62.2a), première phrase).

Conséquence au regard de la traduction de la demande internationale lors de l'ouverture de la phase nationale

L'attention du déposant est appelée sur le fait qu'il peut avoir à remettre aux offices désignés ou élus, lors de l'ouverture de la phase nationale, une traduction des revendications telles que modifiées en vertu de l'article 19 au lieu de la traduction des revendications telles que déposées ou en plus de celle-ci.

Pour plus de précisions sur les exigences de chaque office désigné ou élu, voir le volume II du Guide du déposant du PCT.



PCT

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

(article 18 et règles 43 et 44 du PCT)

Référence du dossier du déposant ou du mandataire R 98071	POUR SUITE voir la notification de transmission du rapport de recherche internationale (formulaire PCT/ISA/220) et, le cas échéant, le point 5 ci-après A DONNER	
Demande internationale n° PCT/FR 99/ 01210	Date du dépôt international (jour/mois/année) 21/05/1999	(Date de priorité (la plus ancienne) (jour/mois/année) 26/05/1998
Déposant RHODIA CHIME. et. al.		

Le présent rapport de recherche internationale, établi par l'administration chargée de la recherche internationale, est transmis au déposant conformément à l'article 18. Une copie en est transmise au Bureau international.

Ce rapport de recherche internationale comprend 3 feuilles.

☒ Il est aussi accompagné d'une copie de chaque document relatif à l'état de la technique qui y est cité.

1. Base du rapport

- a. En ce qui concerne la **langue**, la recherche internationale a été effectuée sur la base de la demande internationale dans la langue dans laquelle elle a été déposée, sauf indication contraire donnée sous le même point.
- ☐ la recherche internationale a été effectuée sur la base d'une traduction de la demande internationale remise à l'administration.
- b. En ce qui concerne les **séquences de nucléotides ou d'acides aminés** divulguées dans la demande internationale (le cas échéant), la recherche internationale a été effectuée sur la base du listage des séquences :
- ☐ contenu dans la demande internationale, sous forme écrite.
- ☐ déposée avec la demande internationale, sous forme déchiffrable par ordinateur.
- ☐ remis ultérieurement à l'administration, sous forme écrite.
- ☐ remis ultérieurement à l'administration, sous forme déchiffrable par ordinateur.
- ☐ La déclaration, selon laquelle le listage des séquences présenté par écrit et fourni ultérieurement ne vas pas au-delà de la divulgation faite dans la demande telle que déposée, a été fournie.
- ☐ La déclaration, selon laquelle les informations enregistrées sous forme déchiffrable par ordinateur sont identiques à celles du listage des séquences présenté par écrit, a été fournie.

2. ☐ Il a été estimé que certaines revendications ne pouvaient pas faire l'objet d'une recherche (voir le cadre I).
3. ☐ Il y a absence d'unité de l'invention (voir le cadre II).

4. En ce qui concerne le titre,

- ☒ le texte est approuvé tel qu'il a été remis par le déposant.
- ☐ Le texte a été établi par l'administration et a la teneur suivante:

5. En ce qui concerne l'abrégé,

- ☒ le texte est approuvé tel qu'il a été remis par le déposant
- ☐ le texte (reproduit dans le cadre III) a été établi par l'administration conformément à la règle 38.2b). Le déposant peut présenter des observations à l'administration dans un délai d'un mois à compter de la date d'expédition du présent rapport de recherche internationale.

6. La figure des dessins à publier avec l'abrégé est la Figure n°

- ☐ suggérée par le déposant.
- ☐ parce que le déposant n'a pas suggéré de figure.
- ☐ parce que cette figure caractérise mieux l'invention.

☐ Aucune des figures n'est à publier.



RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/FR 99/01210

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 6 B01J23/06 B01D53/56 B01D53/94

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 6 B01J B01D C01F

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 9532 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E19, AN 95-243517 XP002091267 & JP 07 149519 A (KAWAKEN FINE CHEM CO LTD), 13 juin 1995 (1995-06-13)</p>	1-5, 7, 8
A	<p>abrégé</p> <p style="text-align: center;">--- -/-</p>	10, 12, 14



Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

° Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

3 août 1999

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

24/08/1999

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040. Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Zuurdeeg, B



1

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 115, no. 8, 26 août 1991 (1991-08-26) Columbus, Ohio, US; abstract no. 77073, INOUE, MASASHI ET AL: "Synthesis of double oxides having spinel structure (zinc aluminate, zinc gallate) by the glycothermal method" XP002091651	1-5,7,8
A	abrégé & NIPPON KAGAKU KAISHI, no. 7, 1991, pages 1036-1038, ---	10,12,14
A	VALENZUELA M.A.; BOSCH P.; AGUILAR-RIOS G.; MONTOYA A.; SCHIFTER I.: "Comparison between sol-gel, coprecipitation and wet mixing synthesis of ZnAl ₂ O ₄ " JOURNAL OF SOL-GEL SCIENCE AND TECHNOLOGY., vol. 8, no. 1-3, 1997, pages 107-110, XP002091286 DORDRECHT NL page 107, colonne 2, ligne 3 - ligne 9 page 108, colonne 1, ligne 10 - page 109, colonne 1, ligne 4 tableau 1 ---	1-5,7,8, 10,12-15
A	OTERO AREAN, C. ET AL: "Preparation and characterization of spinel-type high surface area Al ₂ O ₃ -ZnAl ₂ O ₄ mixed metal oxides by an alkoxide route" MICROPOROUS MATERIALS, vol. 8, no. 3,4, 1997, pages 187-192, XP002091650 ---	1-5,7,8, 10,12, 14,15
A	EP 0 676 232 A (RHONE POULENC CHIMIE) 11 octobre 1995 (1995-10-11) revendications 1-9 colonne 1, ligne 25 - ligne 47 ---	1,16-20
A	US 3 904 553 A (CAMPBELL LARRY E ET AL) 9 septembre 1975 (1975-09-09) -----	



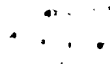
RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux familles de brevets

Requête Internationale No

PCT/FR 99/01210

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
JP 7149519 A	13-06-1995	AUCUN	
EP 0676232 A	11-10-1995	FR 2718371 A	13-10-1995
		AU 699947 B	17-12-1998
		AU 1624595 A	26-10-1995
		BR 9501501 A	07-11-1995
		CA 2146601 A	09-10-1995
		CN 1113452 A	20-12-1995
		HU 71068 A	28-11-1995
		JP 7284662 A	31-10-1995
		US 5736114 A	07-04-1998
		US 5876681 A	02-03-1999
US 3904553 A	09-09-1975	AUCUN	



PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference R 98071	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/FR99/01210	International filing date (day/month/year) 21 May 1999 (21.05.99)	Priority date (day/month/year) 26 May 1998 (26.05.98)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC B01J 23/06		
Applicant RHODIA CHIMIE		

<p>1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.</p> <p>2. This REPORT consists of a total of <u>7</u> sheets, including this cover sheet.</p> <p><input type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).</p> <p>These annexes consist of a total of _____ sheets.</p>	
<p>3. This report contains indications relating to the following items:</p> <p>I <input checked="" type="checkbox"/> Basis of the report</p> <p>II <input type="checkbox"/> Priority</p> <p>III <input type="checkbox"/> Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability</p> <p>IV <input type="checkbox"/> Lack of unity of invention</p> <p>V <input checked="" type="checkbox"/> Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement</p> <p>VI <input type="checkbox"/> Certain documents cited</p> <p>VII <input checked="" type="checkbox"/> Certain defects in the international application</p> <p>VIII <input checked="" type="checkbox"/> Certain observations on the international application</p>	

Date of submission of the demand 22 December 1999 (22.12.99)	Date of completion of this report 30 June 2000 (30.06.2000)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/FR99/01210

I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of (*Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.*):

- ☐ the international application as originally filed.
- ☒ the description, pages 1-15, as originally filed,
 pages _____, filed with the demand,
 pages _____, filed with the letter of _____,
 pages _____, filed with the letter of _____.
- ☒ the claims, Nos. 1-20, as originally filed,
 Nos. _____, as amended under Article 19,
 Nos. _____, filed with the demand,
 Nos. _____, filed with the letter of _____,
 Nos. _____, filed with the letter of _____.
- ☐ the drawings, sheets/fig _____, as originally filed,
 sheets/fig _____, filed with the demand,
 sheets/fig _____, filed with the letter of _____,
 sheets/fig _____, filed with the letter of _____.

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
- ☐ the claims, Nos. _____
- ☐ the drawings, sheets/fig _____

3. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.
PCT/FR 99/01210

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Claims	6, 9-20	YES
	Claims	1-5. 7. 8	NO
Inventive step (IS)	Claims		YES
	Claims	1-20	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-20	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

1. Reference is made to the following documents

D1: Patent Abstracts of Japan, abstract of JP-A-07
149 519

Document D1 has not been cited in the international
search report. A copy of said document is annexed.

D2: Chemical Abstracts, vol. 115, no. 8, 26/08/1991.
Abstract no. 77073; XP002091651.

D3: M. A. Valenzuela et al. J. Of Sol-Gel Science
and Technology, 8, 107-110 (1997)

D4: C. Otero Arian et al., Microporous Materials 8,
187-192 (1997).

2. The subject matter of Claims 1 and 7 does not meet the requirements of PCT Article 33(2) for the following reasons:

2.1 D1 describes a zinc aluminate synthesised from
aluminium alkoxide, with a specific surface of 100
to 400 m²/g (see D1: abstract).

2.2 D2 describes a zinc aluminate synthesised from aluminium alkoxide, with a specific surface of 290 m²/g (see D2: abstract).

2.3 The applicant's attention is drawn to the fact that the subject matter of Claim 1 is a zinc aluminate **as such** which has a specific surface of at least 85 m²/g. The fact that said aluminate has been obtained following calcination at 800°C for 8 hours is not considered a product feature but a method feature, and cannot therefore serve to distinguish the subject matter of Claim 1 from D1 and D2.

Consequently, the subject matter of Claims 1 and 7 is not novel (PCT Article 33(2)).

3. The additional technical features contained in dependent Claims 2-6 and 8 and 9 are either known from D1 and/or D2, or form part of standard practice for a person skilled in the art. Therefore, the subject matter of said claims does not meet the criterion of novelty and/or inventive step of PCT Article 33(2) and (3).

4. The subject matter of Claim 10 does not meet the requirements of PCT Article 33(3) for the following reasons:

4.1 D1 is considered the closest prior art (D1: see paragraph 2.1).

4.2 The subject matter of Claim 10 differs from D1 in that the zinc aluminate is obtained in the presence of water. D1 uses an alcohol-based solvent (glycol;

see D1, abstract). The applicant's attention is drawn to the fact that the subject matter of Claim 10 mentions neither the temperature nor the duration of calcination.

- 4.3 The applicant's attention is drawn to the fact that the subject matter of Claim 10 does not solve any technical problem in relation to D1: the zinc aluminate obtained according to the method described in D1 has a specific surface of 100 to 400 m²/g (see paragraph 2.1).

An inventive step cannot therefore be recognised (PCT Article 33(3)).

5. The additional technical features contained in Claim 11 (the presence of an additive) and in dependent Claims 12-15 are either known from the prior art (see paragraph 2) or fall within the scope of standard practice for a person skilled in the art. Therefore, the subject matter of said claims does not meet the criterion of inventive step of PCT Article 33(3).

6. In view of the lack of novelty and/or inventive step of product Claims 1-9, the use of said products in gas processing methods in order to reduce nitrogen oxide emissions (e.g. with regard to exhaust gases), which corresponds to standard practice for a person skilled in the art, cannot be considered to involve an inventive step.

Hence, an inventive step cannot be recognised in the subject matter of Claims 16-20 (PCT Article 33(3)).



INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.
PCT/FR 99/01210

VII. Certain defects in the international application

The following defects in the form or contents of the international application have been noted:

Contrary to the requirements of PCT Rule 5.1(a)(ii), the description does not outline the relevant prior art set forth in documents D1 and D3 and does not cite these documents.

VIII. Certain observations on the international application

The following observations on the clarity of the claims, description, and drawings or on the question whether the claims are fully supported by the description, are made:

The present application does not meet the requirements of PCT Article 6 for the following reasons:

1. Claims 7 and 8 do not meet the requirements of PCT Article 6, as the subject matter for which protection is sought has not been clearly defined. The subject matter of said claims is a precursor zinc aluminate composition, characterised in that it is **capable of forming** a zinc aluminate with a specific surface of at least $85 \text{ m}^2/\text{g}$. Thus, Claims 7 and 8 attempt to define the precursor composition **in terms of the result to be achieved**, which simply amounts to stating the basic problem that the invention aims to solve. The technical features required (e.g. the nature of the zinc and aluminium compounds) to achieve this result are lacking (see PCT Guidelines, PCT, Section IV, III-4.7).
2. Claims 1, 7, 10 and 11 are unclear, since they do not specify in which atmosphere calcination takes place (PCT Article 6).
3. Claim 4 is not supported by the description, as is required by PCT Article 6. None of the catalysts described in the examples has a specific surface of at least $70 \text{ m}^2/\text{g}$ following calcination at 1000°C for a period of 6 hours.



TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

PCT 170 DEC 1999

Expéditeur: le BUREAU INTERNATIONAL

PHD

**AVIS INFORMANT LE DEPOSANT DE LA
COMMUNICATION DE LA DEMANDE
INTERNATIONALE AUX OFFICES DESIGNES**
(règle 47.1.c), première phrase, du PCT)

Destinataire:
DUBRUC, Philippe
Rhodia Services
Direction de la Propriété
Industrielle
25, quai Paul Doumer
F-92408 Courbevoie Cedex
FRANCE

Date d'expédition (jour/mois/année) 02 décembre 1999 (02.12.99)		
Référence du dossier du déposant ou du mandataire R 98071		AVIS IMPORTANT
Demande internationale no PCT/FR99/01210	Date du dépôt international (jour/mois/année) 21 mai 1999 (21.05.99)	Date de priorité (jour/mois/année) 26 mai 1998 (26.05.98)
Déposant RHODIA CHIMIE etc		

1. Il est notifié par la présente qu'à la date indiquée ci-dessus comme date d'expédition de cet avis, le Bureau international a communiqué, comme le prévoit l'article 20, la demande internationale aux offices désignés suivants:
CN,EP,JP,KR,US

Conformément à la règle 47.1.c), troisième phrase, ces offices acceptent le présent avis comme preuve déterminante du fait que la communication de la demande internationale a bien eu lieu à la date d'expédition indiquée plus haut, et le déposant n'est pas tenu de remettre de copie de la demande internationale à l'office ou aux offices désignés.

2. Les offices désignés suivants ont renoncé à l'exigence selon laquelle cette communication doit être effectuée à cette date:
BR,CA,MX,NO,ZA

La communication sera effectuée seulement sur demande de ces offices. De plus, le déposant n'est pas tenu de remettre de copie de la demande internationale aux offices en question (règle 49.1)a-bis)).

3. Le présent avis est accompagné d'une copie de la demande internationale publiée par le Bureau international le
02 décembre 1999 (02.12.99) sous le numéro WO 99/61150

RAPPEL CONCERNANT LE CHAPITRE II (article 31.2)a) et règle 54.2)

Si le déposant souhaite reporter l'ouverture de la phase nationale jusqu'à 30 mois (ou plus pour ce qui concerne certains offices) à compter de la date de priorité, la **demande d'examen préliminaire international** doit être présentée à l'administration compétente chargée de l'examen préliminaire international avant l'expiration d'un délai de 19 mois à compter de la date de priorité.

Il appartient exclusivement au déposant de veiller au respect du délai de 19 mois.

Il est à noter que seul un déposant qui est ressortissant d'un Etat contractant du PCT lié par le chapitre II ou qui y a son domicile peut présenter une demande d'examen préliminaire international.

RAPPEL CONCERNANT L'OUVERTURE DE LA PHASE NATIONALE (article 22 ou 39.1))

Si le déposant souhaite que la demande internationale procède en phase nationale, il doit, dans le délai de 20 mois ou de 30 mois, ou plus pour ce qui concerne certains offices, accomplir les actes mentionnés dans ces dispositions auprès de chaque office désigné ou élu.

Pour d'autres informations importantes concernant les délais et les actes à accomplir pour l'ouverture de la phase nationale, voir l'annexe du formulaire PCT/IB/301 (Notification de la réception de l'exemplaire original) et le volume II du Guide du déposant du PCT.

<p>Bureau international de l'OMPI 34, chemin des Colombettes 1211 Genève 20, Suisse</p> <p>no de télécopieur (41-22) 740.14.35</p>	<p>Fonctionnaire autorisé</p> <p>J. Zahra</p> <p>no de téléphone (41-22) 338.83.38</p>
---	---



TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

24D

- 7 FÉV 2000

PCT

Expéditeur: le BUREAU INTERNATIONAL

INFORMATIONS RELATIVES AUX
OFFICES ELUS QUI ONT RECU
NOTIFICATION DE LEUR ELECTION

(règle 61.3 du PCT)

Destinataire:

DUBRUC, Philippe
Rhodia Services
Direction de la Propriété
Industrielle
25, quai Paul Doumer
F-92408 Courbevoie Cedex
FRANCE

Date d'expédition (jour/mois/année) 27 janvier 2000 (27.01.00)		INFORMATION IMPORTANTE	
Référence du dossier du déposant ou du mandataire R 98071			
Demande internationale no PCT/FR99/01210	Date du dépôt international (jour/mois/année) 21 mai 1999 (21.05.99)	Date de priorité (jour/mois/année) 26 mai 1998 (26.05.98)	
Déposant RHODIA CHIMIE etc			

1. Le déposant est informé que le Bureau international a, conformément à l'article 31.7), notifié à chacun des offices suivants son élection:

EP : AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE

National : BR, CA, CN, JP, KR, NO, US

2. Les offices suivants ont renoncé à l'exigence selon laquelle ils sont notifiés de leur élection; la notification de leur élection leur sera envoyée par le Bureau international seulement à leur demande:

National : MX, ZA

3. Il est rappelé au déposant qu'il doit aborder la "phase nationale" auprès de chacun des offices mentionnés ci-dessus avant l'expiration d'un délai de 30 mois à compter de la date de priorité. Pour ce faire, il doit payer la ou les taxes nationales et remettre, si elle est prescrite, une traduction de la demande internationale (article 39.1)a) ainsi que, le cas échéant, une traduction de toute annexe du rapport d'examen préliminaire international (article 36.3)b) et règle 74.1).

Certains offices ont fixé des délais supérieurs au délai mentionné ci-dessus. Pour des renseignements détaillés au sujet des délais applicables et des actes à accomplir à l'ouverture de la phase nationale auprès d'un office donné, voir le volume II du Guide du déposant du PCT.

L'ouverture de la phase régionale européenne est différée jusqu'à l'expiration d'un délai de 31 mois à compter de la date de priorité pour la totalité des Etats désignés aux fins de l'obtention d'un brevet européen.

Bureau international de l'OMPI
34, chemin des Colombettes
1211 Genève 20, Suisse

no de télécopieur (41-22) 740.14.35

Fonctionnaire autorisé:

Jean-Marie McAdams



no de téléphone (41-22) 338.83.38



RAPPORT D'EXAMEN PRELIMINAIRE INTERNATIONAL

(article 36 et règle 70 du PCT)



97

Référence du dossier du déposant ou du mandataire R 98071	POUR SUITE A DONNER voir la notification de transmission du rapport d'examen préliminaire international (formulaire PCT/IPEA/416)	
Demande internationale n° PCT/FR99/01210	Date du dépôt international (jour/mois/année) 21/05/1999	Date de priorité (jour/mois/année) 26/05/1998
Classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois classification nationale et CIB B01J23/06		
Déposant RHODIA CHIME.et.al.		

1. Le présent rapport d'examen préliminaire international, établi par l'administration chargée de l'examen préliminaire international, est transmis au déposant conformément à l'article 36.
2. Ce RAPPORT comprend 7 feuilles, y compris la présente feuille de couverture.
- ☐ Il est accompagné d'ANNEXES, c'est-à-dire de feuilles de la description, des revendications ou des dessins qui ont été modifiées et qui servent de base au présent rapport ou de feuilles contenant des rectifications faites auprès de l'administration chargée de l'examen préliminaire international (voir la règle 70.16 et l'instruction 607 des Instructions administratives du PCT).
- Ces annexes comprennent feuilles.

3. Le présent rapport contient des indications relatives aux points suivants:

- I ☒ Base du rapport
- II ☐ Priorité
- III ☐ Absence de formulation d'opinion quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle
- IV ☐ Absence d'unité de l'invention
- V ☒ Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration
- VI ☐ Certains documents cités
- VII ☒ Irrégularités dans la demande internationale
- VIII ☒ Observations relatives à la demande internationale

Date de présentation de la demande d'examen préliminaire internationale 22/12/1999	Date d'achèvement du présent rapport 30.06.2000
Nom et adresse postale de l'administration chargée de l'examen préliminaire international:  Office européen des brevets D-80298 Munich Tél. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Fonctionnaire autorisé Thomasson, P N° de téléphone +49 89 2399 8339 

**RAPPORT D'EXAMEN
PRELIMINAIRE INTERNATIONAL**

Demande internationale n° PCT/FR99/01210

I. Base du rapport

1. Ce rapport a été rédigé sur la base des éléments ci-après (*les feuilles de remplacement qui ont été remises à l'office récepteur en réponse à une invitation faite conformément à l'article 14 sont considérées, dans le présent rapport, comme "initialement déposées" et ne sont pas jointes en annexe au rapport puisqu'elles ne contiennent pas de modifications.*) :

Description, pages:

1-15 version initiale

Revendications, N°:

1-20 version initiale

2. Les modifications ont entraîné l'annulation :

- ☐ de la description, pages :
☐ des revendications, n°s :
☐ des dessins, feuilles :

3. ☐ Le présent rapport a été formulé abstraction faite (de certaines) des modifications, qui ont été considérées comme allant au-delà de l'exposé de l'invention tel qu'il a été déposé, comme il est indiqué ci-après (règle 70.2(c)) :

4. Observations complémentaires, le cas échéant :

V. Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration

1. Déclaration

Nouveauté	Oui : Revendications 6, 9-20 Non : Revendications 1-5, 7, 8
Activité inventive	Oui : Revendications Non : Revendications 1-20
Possibilité d'application industrielle	Oui : Revendications 1-20 Non : Revendications

**RAPPORT D'EXAMEN
PRELIMINAIRE INTERNATIONAL**

Demande internationale n° PCT/FR99/01210

2. Citations et explications

voir feuille séparée

VII. Irrégularités dans la demande internationale

Les irrégularités suivantes, concernant la forme ou le contenu de la demande internationale, ont été constatées :

voir feuille séparée

VIII. Observations relatives à la demande internationale

Les observations suivantes sont faites au sujet de la clarté des revendications, de la description et des dessins et de la question de savoir si les revendications se fondent entièrement sur la description :

voir feuille séparée

Concernant I point V

Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration

1. Il est fait référence aux documents suivants:

✓ D1: Patent Abstracts of Japan: abstract of JP-A-07 149 519

Le document D1 n'a pas été cité dans le rapport de recherche international. Une copie de ce document est jointe en annexe.

✓ D2: Chemical Abstracts, vol. 115, no. 8, 26/08/1991
Abstract no. 77073; XP002091651

D3: M. A. Valenzuela et al.; J. of Sol-Gel Science and Technology 8, 107-110 (1997)

D4: C. Otero Areán et al.; Microporous Materials 8, 187-192 (1997)

2. L'objet des revendications 1 et 7 ne remplit pas les conditions de l'article 33(2) PCT pour les raisons suivantes:

2.1 D1 décrit un aluminat de zinc synthétisé à partir d'alcoxyde d'aluminium et possédant une surface spécifique de 100-400 m²/g (voir D1: résumé).

2.2 D2 décrit un aluminat de zinc synthétisé à partir d'alcoxyde d'aluminium et possédant une surface spécifique de 290 m²/g (voir D2: résumé).

2.3 L'attention du demandeur est attirée sur le fait que l'objet revendiqué dans la revendication 1 est un aluminat de zinc **en tant que tel** qui possède une surface spécifique d'au moins 85 m²/g. Le fait que cet aluminat ait été obtenu après calcination à 800°C pendant 8 h n'est pas considéré comme étant une caractéristique de produit, mais de procédé, et ne peut donc être utilisé pour distinguer l'objet de la revendication 1 de D1 et D2.

Par conséquent l'objet des revendications 1 et 7 n'est pas nouveau (article 33(2) PCT).

3. Les caractéristiques techniques additionnelles contenues dans les revendications dépendantes 2-6 et 8-9 sont soit connues de D1 et/ou D2, soit entrant dans le cadre de la pratique courante pour la personne du métier, l'objet des dites revendications ne remplit ainsi pas le critère de nouveauté et/ou d'activité inventive de l'article 33(2)-(3) PCT.

4. L'objet de la revendication 10 ne remplit pas les conditions de l'article 33(3) PCT pour les raisons suivantes:

4.1 D1 est considéré comme étant l'art antérieur le plus proche (D1: voir § 2.1).

4.2 L'objet de la revendication 10 diffère de D1 en ce que la formation de l'aluminate de zinc s'effectue en présence d'eau. D1 opère en solvant alcoolique (glycol; voir D1: résumé). L'attention du demandeur est attirée sur le fait que l'objet de la revendication 10 ne mentionne ni température ni durée de calcination.

4.3 L'attention du demandeur est attirée sur le fait que l'objet de la revendication 10 ne résout aucun problème technique par rapport à D1. En effet l'aluminate de zinc obtenu selon le procédé décrit dans D1 possède une surface spécifique de 100 à 400 m²/g (voir § 2.1).

L'activité inventive ne peut donc être reconnue (article 33(3) PCT).

5. Les caractéristiques techniques additionnelles contenues dans la revendication 11 (présence d'un additif) et dans les revendications dépendantes 12-15 sont soit connues de l'art antérieur (voir § 2), soit entrant dans le cadre de la pratique courante pour la personne du métier, l'objet des dites revendications ne remplit ainsi pas non plus le critère d'activité inventive de l'article 33(3) PCT.

6. En raison du manque de nouveauté et/ou d'activité inventive des revendications de produit 1-9, l'utilisation des dits produits dans des procédés de traitement de gaz en vue de la réduction des émissions d'oxydes d'azote (par exemple en ce qui concerne

les gaz d'échappement), ce qui correspond à une pratique courante de l'homme du métier, ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive.

Ainsi l'activité inventive de l'objet des revendications 16-20 ne peut être reconnue (article 33(3) PCT).

Concernant le point VII

Irrégularités dans la demande internationale

Contrairement à ce qu'exige la règle 5.1 a) ii) PCT, la description n'indique pas l'état de la technique antérieure pertinent exposé dans les documents D1 et D3 et ne cite pas ces documents.

Concernant le point VIII

Observations relatives à la demande internationale

La présente demande ne remplit pas les conditions de l'article 6 PCT pour les raisons suivantes:

1. Les revendications 7-8 ne satisfont pas aux conditions requises à l'article 6 PCT, dans la mesure où l'objet pour lequel une protection est recherchée n'est pas clairement défini. Ces revendications ont pour objet une composition précurseur d'un aluminat de zinc, caractérisée en ce qu'elle est **susceptible de former** un aluminat de zinc présentant une surface spécifique d'au moins 85 m²/g. Ainsi les revendications 7 et 8 tentent de définir la composition précurseur **par le résultat à atteindre**, ce qui revient simplement à énoncer le problème fondamental que doit résoudre l'invention. Les caractéristiques techniques nécessaires (par exemple la nature des composés du zinc et de l'aluminium) pour parvenir à ce résultat sont manquantes (voir les Directives concernant l'examen préliminaire international selon le PCT, Section IV, III-4.7).
2. Les revendications 1, 7, 10 et 11 ne sont pas claires car elles ne précisent pas l'atmosphère sous laquelle s'effectue la calcination (article 6 PCT).

3. La revendication 4 ne se fonde pas sur la description comme l'exige l'article 6 PCT. En effet aucun des catalyseurs décrits dans les exemples ne possède une surface spécifique d'au moins 70 m²/g après calcination à 1000°C pendant 6 heures.

TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

Expéditeur: L'ADMINISTRATION CHARGÉE DE
L'EXAMEN PRELIMINAIRE INTERNATIONAL

- 3 JUIL 2000

Destinataire:

DUBRUC, P.
RHODIA SERVICES
Dir. Propriété Industrielle
25, quai Paul Doumer
F-92408 COURBEVOIE CEDEX
FRANCE

PCT

NOTIFICATION DE TRANSMISSION DU
RAPPORT D'EXAMEN PRELIMINAIRE
INTERNATIONAL
(règle 71.1 du PCT)

Date d'expédition
(jour/mois/année) 30.06.2000

Référence du dossier du déposant ou du mandataire
R 98071

NOTIFICATION IMPORTANTE

Demande internationale No.
PCT/FR99/01210

Date du dépôt international (jour/mois/année)
21/05/1999

Date de priorité (jour/mois/année)
26/05/1998

Déposant
RHODIA CHIME.et.al.

1. Il est notifié au déposant que l'administration chargée de l'examen préliminaire international a établi le rapport d'examen préliminaire international pour la demande internationale et le lui transmet ci-joint, accompagné, le cas échéant, de ces annexes.
2. Une copie du présent rapport et, le cas échéant, de ses annexes est transmise au Bureau international pour communication à tous les offices élus.
3. Si tel ou tel office élu l'exige, le Bureau international établira une traduction en langue anglaise du rapport (à l'exclusion des annexes de celui-ci) et la transmettra aux offices intéressés.


4. RAPPEL

Pour aborder la phase nationale auprès de chaque office élu, le déposant doit accomplir certains actes (dépôt de traduction et paiement des taxes nationales) dans le délai de 30 mois à compter de la date de priorité (ou plus tard pour ce qui concerne certains offices) (article 39.1) (voir aussi le rappel envoyé par le Bureau international dans le formulaire PCT/IB/301).

Lorsqu'une traduction de la demande internationale doit être remise à un office élu, elle doit comporter la traduction de toute annexe du rapport d'examen préliminaire international. Il appartient au déposant d'établir la traduction en question et de la remettre directement à chaque office élu intéressé.

Pour plus de précisions en ce qui concerne les délais applicables et les exigences des offices élus, voir le Volume II du Guide du déposant du PCT.

Nom et adresse postale de l'administration chargée de l'examen préliminaire international

 Office européen des brevets
D-80298 Munich
Tél. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d
Fax: +49 89 2399 - 4465

Fonctionnaire autorisé

Gregoire, J-P

Tél. +49 89 2399-8041





TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

PCT

RAPPORT D'EXAMEN PRELIMINAIRE INTERNATIONAL

(article 36 et règle 70 du PCT)

Référence du dossier du déposant ou du mandataire R 98071	POUR SUITE A DONNER voir la notification de transmission du rapport d'examen préliminaire international (formulaire PCT/IPEA/416)	
Demande internationale n° PCT/FR99/01210	Date du dépôt international (jour/mois/année) 21/05/1999	Date de priorité (jour/mois/année) 26/05/1998
Classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois classification nationale et CIB B01J23/06		
Déposant RHODIA CHIME.et.al.		
<p>1. Le présent rapport d'examen préliminaire international, établi par l'administration chargée de l'examen préliminaire international, est transmis au déposant conformément à l'article 36.</p> <p>2. Ce RAPPORT comprend 7 feuilles, y compris la présente feuille de couverture.</p> <p><input type="checkbox"/> Il est accompagné d'ANNEXES, c'est-à-dire de feuilles de la description, des revendications ou des dessins qui ont été modifiées et qui servent de base au présent rapport ou de feuilles contenant des rectifications faites auprès de l'administration chargée de l'examen préliminaire international (voir la règle 70.16 et l'instruction 607 des Instructions administratives du PCT).</p> <p>Ces annexes comprennent feuilles.</p>		
<p>3. Le présent rapport contient des indications relatives aux points suivants:</p> <ul style="list-style-type: none"> I <input checked="" type="checkbox"/> Base du rapport II <input type="checkbox"/> Priorité III <input type="checkbox"/> Absence de formulation d'opinion quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle IV <input type="checkbox"/> Absence d'unité de l'invention V <input checked="" type="checkbox"/> Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration VI <input type="checkbox"/> Certains documents cités VII <input checked="" type="checkbox"/> Irrégularités dans la demande internationale VIII <input checked="" type="checkbox"/> Observations relatives à la demande internationale 		
Date de présentation de la demande d'examen préliminaire internationale 22/12/1999	Date d'achèvement du présent rapport 30.06.2000	
Nom et adresse postale de l'administration chargée de l'examen préliminaire international:  Office européen des brevets D-80298 Munich Tél. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Fonctionnaire autorisé Thomasson, P N° de téléphone +49 89 2399 8339 	

**RAPPORT D'EXAMEN
PRELIMINAIRE INTERNATIONAL**

Demande internationale n° PCT/FR99/01210

I. Base du rapport

1. Ce rapport a été rédigé sur la base des éléments ci-après (*les feuilles de remplacement qui ont été remises à l'office récepteur en réponse à une invitation faite conformément à l'article 14 sont considérées, dans le présent rapport, comme "initialement déposées" et ne sont pas jointes en annexe au rapport puisqu'elles ne contiennent pas de modifications.*) :

Description, pages:

1-15 version initiale

Revendications, N°:

1-20 version initiale

2. Les modifications ont entraîné l'annulation :

- ☐ de la description, pages :
☐ des revendications, n°s :
☐ des dessins, feuilles :

3. ☐ Le présent rapport a été formulé abstraction faite (de certaines) des modifications, qui ont été considérées comme allant au-delà de l'exposé de l'invention tel qu'il a été déposé, comme il est indiqué ci-après (règle 70.2(c)) :

4. Observations complémentaires, le cas échéant :

V. Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration

1. Déclaration

Nouveauté	Oui : Revendications 6, 9-20 Non : Revendications 1-5, 7, 8
Activité inventive	Oui : Revendications Non : Revendications 1-20
Possibilité d'application industrielle	Oui : Revendications 1-20 Non : Revendications

**RAPPORT D'EXAMEN
PRELIMINAIRE INTERNATIONAL**

Demande internationale n° PCT/FR99/01210

2. Citations et explications

voir feuille séparée

VII. Irrégularités dans la demande internationale

Les irrégularités suivantes, concernant la forme ou le contenu de la demande internationale, ont été constatées :

voir feuille séparée

VIII. Observations relatives à la demande internationale

Les observations suivantes sont faites au sujet de la clarté des revendications, de la description et des dessins et de la question de savoir si les revendications se fondent entièrement sur la description :

voir feuille séparée

Concernant le point V

Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration

1. Il est fait référence aux documents suivants:

D1: Patent Abstracts of Japan: abstract of JP-A-07 149 519

Le document D1 n'a pas été cité dans le rapport de recherche international. Une copie de ce document est jointe en annexe.

D2: Chemical Abstracts, vol. 115, no. 8, 26/08/1991
Abstract no. 77073; XP002091651

D3: M. A. Valenzuela et al.; J. of Sol-Gel Science and Technology 8, 107-110 (1997)

D4: C. Otero Areán et al.; Microporous Materials 8, 187-192 (1997)

2. L'objet des revendications 1 et 7 ne remplit pas les conditions de l'article 33(2) PCT pour les raisons suivantes:
- 2.1 D1 décrit un aluminat de zinc synthétisé à partir d'alcoxyde d'aluminium et possédant une surface spécifique de 100-400 m²/g (voir D1: résumé).
- 2.2 D2 décrit un aluminat de zinc synthétisé à partir d'alcoxyde d'aluminium et possédant une surface spécifique de 290 m²/g (voir D2: résumé).
- 2.3 L'attention du demandeur est attirée sur le fait que l'objet revendiqué dans la revendication 1 est un aluminat de zinc **en tant que tel** qui possède une surface spécifique d'au moins 85 m²/g. Le fait que cet aluminat ait été obtenu après calcination à 800°C pendant 8 h n'est pas considéré comme étant une caractéristique de produit, mais de procédé, et ne peut donc être utilisé pour distinguer l'objet de la revendication 1 de D1 et D2.

Par conséquent l'objet des revendications 1 et 7 n'est pas nouveau (article 33(2) PCT).

3. Les caractéristiques techniques additionnelles contenues dans les revendications dépendantes 2-6 et 8-9 sont soit connues de D1 et/ou D2, soit entrant dans le cadre de la pratique courante pour la personne du métier, l'objet des dites revendications ne remplit ainsi pas le critère de nouveauté et/ou d'activité inventive de l'article 33(2)-(3) PCT.

4. L'objet de la revendication 10 ne remplit pas les conditions de l'article 33(3) PCT pour les raisons suivantes:

- 4.1 D1 est considéré comme étant l'art antérieur le plus proche (D1: voir § 2.1).

- 4.2 L'objet de la revendication 10 diffère de D1 en ce que la formation de l'aluminate de zinc s'effectue en présence d'eau. D1 opère en solvant alcoolique (glycol; voir D1: résumé). L'attention du demandeur est attirée sur le fait que l'objet de la revendication 10 ne mentionne ni température ni durée de calcination.

- 4.3 L'attention du demandeur est attirée sur le fait que l'objet de la revendication 10 ne résout aucun problème technique par rapport à D1. En effet l'aluminate de zinc obtenu selon le procédé décrit dans D1 possède une surface spécifique de 100 à 400 m²/g (voir § 2.1).

L'activité inventive ne peut donc être reconnue (article 33(3) PCT).

5. Les caractéristiques techniques additionnelles contenues dans la revendication 11 (présence d'un additif) et dans les revendications dépendantes 12-15 sont soit connues de l'art antérieur (voir § 2), soit entrant dans le cadre de la pratique courante pour la personne du métier, l'objet des dites revendications ne remplit ainsi pas non plus le critère d'activité inventive de l'article 33(3) PCT.
6. En raison du manque de nouveauté et/ou d'activité inventive des revendications de produit 1-9, l'utilisation des dits produits dans des procédés de traitement de gaz en vue de la réduction des émissions d'oxydes d'azote (par exemple en ce qui concerne

les gaz d'échappement), ce qui correspond à une pratique courante de l'homme du métier, ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive.

Ainsi l'activité inventive de l'objet des revendications 16-20 ne peut être reconnue (article 33(3) PCT).

Concernant le point VII

Irrégularités dans la demande internationale

Contrairement à ce qu'exige la règle 5.1 a) ii) PCT, la description n'indique pas l'état de la technique antérieure pertinent exposé dans les documents D1 et D3 et ne cite pas ces documents.

Concernant le point VIII

Observations relatives à la demande internationale

La présente demande ne remplit pas les conditions de l'article 6 PCT pour les raisons suivantes:

1. Les revendications 7-8 ne satisfont pas aux conditions requises à l'article 6 PCT, dans la mesure où l'objet pour lequel une protection est recherchée n'est pas clairement défini. Ces revendications ont pour objet une composition précurseur d'un aluminat de zinc, caractérisée en ce qu'elle est **susceptible de former** un aluminat de zinc présentant une surface spécifique d'au moins 85 m²/g. Ainsi les revendications 7 et 8 tentent de définir la composition précurseur **par le résultat à atteindre**, ce qui revient simplement à énoncer le problème fondamental que doit résoudre l'invention. Les caractéristiques techniques nécessaires (par exemple la nature des composés du zinc et de l'aluminium) pour parvenir à ce résultat sont manquantes (voir les Directives concernant l'examen préliminaire international selon le PCT, Section IV, III-4.7).
2. Les revendications 1, 7, 10 et 11 ne sont pas claires car elles ne précisent pas l'atmosphère sous laquelle s'effectue la calcination (article 6 PCT).



3. La revendication 4 ne se fonde pas sur la description comme l'exige l'article 6 PCT. En effet aucun des catalyseurs décrits dans les exemples ne possède une surface spécifique d'au moins 70 m²/g après calcination à 1000°C pendant 6 heures.



1

2

3

4

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 07149519
PUBLICATION DATE : 13-06-95

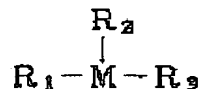
APPLICATION DATE : 24-12-91
APPLICATION NUMBER : 03356364

APPLICANT : NAGASE & CO LTD;

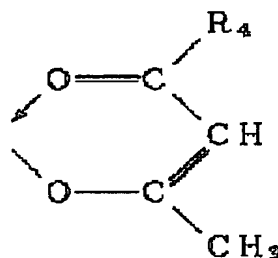
INVENTOR : OTSU HIROYUKI;

INT.CL. : C01G 15/00 C01G 9/00

TITLE : PRODUCTION OF SPINEL-TYPE
DOUBLE OXIDE



I

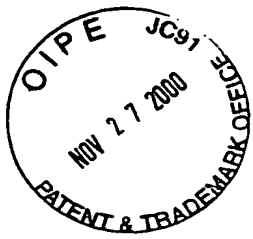


II

ABSTRACT : PURPOSE: To obtain a spinel-type double oxide useful as a catalyst carrier by heating a specific aluminum or gallium compound together with zinc acetate in a glycol at a specific temperature.

CONSTITUTION: A spinel-type double oxide having small particle diameter and large surface area (e.g. average particle diameter of 4-10nm and BET surface area of 100-400m²/g) is produced by heating and reacting 2mol of an aluminum or gallium compound of formula I [M is Al or Ga; R₁ to R₃ are hydroxyl, a 1-20C alkoxy, carboxyl or a group of formula II (R₄ is a 1-20C alkyl or an alkoxy)] with 0.95-1.05mol of zinc acetate in a glycol at 210-350°C for about 2hr using an autoclave.

COPYRIGHT: (C) JPO





DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : B01J 23/06, B01D 53/56, 53/94	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 99/61150 (43) Date de publication internationale: 2 décembre 1999 (02.12.99)
--	----	---

(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR99/01210 (22) Date de dépôt international: 21 mai 1999 (21.05.99) (30) Données relatives à la priorité: 98/06610 26 mai 1998 (26.05.98) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): RHODIA CHIMIE [FR/FR]; 25, quai Paul Doumer, F-92408 Courbevoie Cedex (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): HEDOUIN, Catherine [FR/FR]; 1, rue des Jacinthes, F-60270 Gouvieux (FR). SEGUELONG, Thierry [FR/FR]; 8, rue Rouget de L'Isle, F-92800 Puteaux (FR). (74) Mandataire: DUBRUC, Philippe; Rhodia Services, Direction de la Propriété Industrielle, 25, quai Paul Doumer, F-92408 Courbevoie Cedex (FR).	(81) Etats désignés: BR, CA, CN, JP, KR, MX, NO, US, ZA, brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Publiée Avec rapport de recherche internationale. <i>approuvé PCT</i>
---	---

(54) Title: ZINC ALUMINATE WITH HIGH SPECIFIC SURFACE AREA, PREPARATION METHOD AND USE FOR TREATING MOTOR VEHICLE EXHAUST GASES

(54) Titre: ALUMINATE DE ZINC A SURFACE SPECIFIQUE ELEVEE, SON PROCEDE DE PREPARATION ET SON UTILISATION DANS LE TRAITEMENT DE GAZ D'ECHAPPEMENT D'AUTOMOBILE

(57) Abstract

The invention concerns a zinc aluminate characterised in that it has, after calcination at 800 °C for 8 hours, a specific surface area of at least 85m²/g. The invention also concerns a precursor composition of said aluminate. The method for preparing the aluminate and the composition comprises the following steps: contacting in a solvent medium a salt, a zinc sol or alkoxide and an aluminium alkoxide; hydrolyzing the resulting mixture by adding an amount of water in excess relative to the aluminium alkoxide; recuperating the formed precipitate and optionally drying it, thereby obtaining the precursor composition; if required, calcining said precipitate, thereby obtaining the aluminate. Finally, the invention concerns the use of aluminate for treating motor vehicle exhaust gases.

(57) Abrégé

La présente invention concerne un aluminat de zinc qui est caractérisé en ce qu'il présente après calcination à 800 °C, 8 heures une surface spécifique d'au moins 85 m²/g. L'invention concerne aussi une composition précurseur de cet aluminat. Le procédé de préparation de l'aluminat et de la composition comprend les étapes suivantes: on met en présence dans un milieu solvant un sel, un sol ou un alcoxyde de zinc et un alcoxyde d'aluminium; on effectue une hydrolyse du mélange ainsi formé par addition d'eau en une quantité en excès par rapport à l'alcoxyde d'aluminium; on récupère le précipité formé et on le sèche éventuellement, ce par quoi on obtient la composition précurseur; le cas échéant, on calcine ledit précipité, ce par quoi on obtient l'aluminat. Enfin, l'invention concerne l'utilisation de l'aluminat dans un procédé de traitement de gaz d'échappement d'automobiles.

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

**ALUMINATE DE ZINC A SURFACE SPECIFIQUE ELEVEE. SON PROCEDE DE
PREPARATION ET SON UTILISATION DANS LE TRAITEMENT DE GAZ
D'ECHAPPEMENT D'AUTOMOBILE**

5

RHODIA CHIMIE

La présente invention concerne un aluminat de zinc à surface spécifique élevée, une composition précurseur de cet aluminat, un procédé de préparation de cet aluminat et de cette composition et l'utilisation de l'aluminat dans un procédé de traitement de gaz, notamment de gaz d'échappement d'automobiles.

On sait que la réduction des émissions des oxydes d'azote (NOx) des gaz d'échappement des moteurs d'automobiles ou d'installations industrielles constitue un problème important pour la protection de l'environnement. Pour les automobiles, on met en oeuvre notamment des catalyseurs "trois voies" qui utilisent stoechiométriquement les gaz réducteurs présents dans le mélange. Cependant, tout excès d'oxygène se traduit par une détérioration brutale des performances du catalyseur.

Or, certains moteurs comme les moteurs diesel ou les moteurs essence fonctionnant en mélange pauvre (lean burn) sont économes en carburant mais émettent des gaz d'échappement qui contiennent en permanence un large excès d'oxygène d'au moins 5% par exemple. Un catalyseur trois voies standard est donc sans effet sur les émissions en NOx de ces moteurs. Par ailleurs, la limitation des émissions en NOx est rendue impérative par le durcissement des normes en post combustion automobile qui s'étendent maintenant à ce type de moteurs.

On a proposé pour ces moteurs des catalyseurs à base d'aluminium et de zinc sous forme spinelle. Ces catalyseurs doivent toutefois être encore améliorés car ils ne présentent pas des surfaces spécifiques très élevées à haute température. Or, la stabilité de cette surface, c'est à dire le fait de pouvoir conserver à haute température une surface importante, est un élément susceptible d'améliorer les performances des catalyseurs.

Il existe donc un besoin d'un catalyseur de type spinelle à surface spécifique élevée.

Dans ce but, l'aluminat de zinc de l'invention est caractérisé en ce qu'il présente après calcination à 800°C, 8 heures une surface spécifique d'au moins 85m²/g.

L'invention concerne aussi une composition précurseur d'un aluminat de zinc qui est caractérisée en ce qu'elle comprend des composés du zinc et de l'aluminium et en ce qu'elle est susceptible de former après calcination un aluminat de zinc, cet

aluminate présentant après calcination à 800°C, 8 heures une surface spécifique d'au moins 85m²/g.

Un autre objet de l'invention est un procédé de préparation d'un aluminate ou d'une composition du type décrit ci-dessus, procédé qui est caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

- on met en présence dans un milieu solvant un sel de zinc et un alcoxyde d'aluminium;
- on effectue une hydrolyse du mélange ainsi formé par addition d'eau en une quantité en excès par rapport à l'alcoxyde d'aluminium;
- on récupère le précipité formé et on le sèche éventuellement, ce par quoi on obtient la composition précurseur;
- le cas échéant, on calcine ledit précipité, ce par quoi on obtient l'aluminate.

D'autres caractéristiques, détails et avantages de l'invention apparaîtront encore plus complètement à la lecture de la description qui va suivre, ainsi que des divers exemples concrets mais non limitatifs destinés à l'illustrer.

L'aluminate de l'invention est un aluminate de zinc. Il possède une structure de type spinelle ZnAl₂O₄. Il peut se présenter sous une ou plusieurs phases lacunaires ou excédentaires en zinc par rapport à ZnAl₂O₄, ces phases répondant aux formules Zn_{1-x}Al₂O_{4-δ} et Zn_{1+x}Al₂O_{4+δ}, avec 0 < x ≤ 0,95. Les valeurs de x peuvent répondre plus particulièrement aux relations suivantes : 0 < x ≤ 0,85, 0 < x ≤ 0,8 et plus particulièrement 0 < x ≤ 0,5. Enfin, x peut vérifier la relation 0,4 ≤ x ≤ 0,85. L'aluminate peut comprendre en outre un ou plusieurs additifs. Ces additifs sont choisis parmi les éléments des groupes IA, IIA, VIIA à IB de la classification périodique et parmi l'étain, le gallium et les terres rares.

La classification périodique des éléments à laquelle il est fait référence est celle publiée dans le Supplément au Bulletin de la Société Chimique de France n° 1 (janvier 1966). Par ailleurs, par terres rares on entend les éléments du groupe constitué par l'yttrium et les éléments de la classification périodique de numéro atomique compris inclusivement entre 57 et 71.

Comme élément du groupe VIIA on peut mentionner plus particulièrement le manganèse; comme élément du groupe VIII, on peut citer notamment le fer; comme éléments du groupe IB, on peut mentionner plus particulièrement le cuivre et l'argent.

Ces additifs peuvent être notamment présents dans l'aluminate en substitution partielle du zinc ou de l'aluminium.

Une caractéristique de l'aluminate de l'invention est sa surface spécifique. On entend ici et pour le reste de la description par surface spécifique, la surface spécifique B.E.T. déterminé par adsorption d'azote conformément à la norme ASTM D 3663-78 établie à partir de la méthode BRUNAUER - EMMETT- TELLER décrite dans le périodique "The Journal of the American Chemical Society, 60, 309 (1938)".

Même après calcination à température élevée, l'aluminate de l'invention présente encore un niveau de surface important. Ainsi, après calcination à 800°C, 8 heures cette surface spécifique est d'au moins 85m²/g. Elle peut être d'au moins 90m²/g et plus particulièrement d'au moins 100m²/g, toujours après calcination à 800°C, 8 heures. Des valeurs d'au moins 120m²/g peuvent être atteintes.

Cette surface se maintient à des valeurs importantes à températures encore plus élevées puisque l'aluminate de l'invention peut présenter après calcination à 900°C, 2 heures, une surface spécifique d'au moins 70m²/g, plus particulièrement d'au moins 80m²/g. En outre, à 1000°C après une calcination de 6 heures, on peut observer des surfaces spécifiques d'au moins 50m²/g, plus particulièrement d'au moins 70m²/g. Ceci signifie que la surface de l'aluminate est stable dans une large gamme de température. Les valeurs qui viennent d'être données ci-dessus s'entendent pour des calcinations sous air. On peut noter en plus que l'aluminate de l'invention présente une résistance élevée au vieillissement. On entend par là que dans des conditions particulières de calcination sa surface spécifique varie relativement peu. Ainsi, après calcination 6 heures à 1000°C dans un milieu H₂O/N₂ à 10% d'H₂O en volume, la surface reste sensiblement identique à celle obtenue après calcination sous air à la même température et pour la même durée, à savoir d'au moins 50m²/g. On obtient les mêmes résultats pour une calcination dans un milieu O₂/H₂O/N₂ à 10% d'H₂O et 10% d'O₂ en volume.

L'aluminate de l'invention peut présenter par ailleurs un volume poreux d'au moins 0,6ml/g, cette porosité est déterminée par porosimétrie par intrusion de mercure. Les mesures ont été faites sur un appareil Micromeretics Auto Pore 9220 sur des poudres mises à dégazer pendant une nuit dans une étuve chauffée à 200°C. Les paramètres opératoires sont les suivants : Constante pénétromètre : 21,63, volume capillaire : 1,1, angle de contact : 140°. La porosité peut être plus particulièrement d'au moins 2ml/g et être par exemple comprise entre 2,5 et 3,5ml/g.

L'invention concerne aussi une composition précurseur de l'aluminate tel qu'il vient d'être décrit ci-dessus.

Cette composition comprend des composés du zinc et de l'aluminium et, le cas échéant, des composés des additifs mentionnés précédemment. La caractéristique principale de la composition précurseur est sa capacité à donner après calcination un aluminate de zinc. La température de calcination à partir de laquelle se forme l'aluminate est de 500°C environ. En outre, l'aluminate ainsi obtenu présente les caractéristiques données plus haut, c'est à dire que s'il est calciné à une température de 800°C pendant 8 heures, il conserve une surface spécifique élevée d'au moins 85m²/g, plus particulièrement d'au moins 90m²/g et encore plus particulièrement d'au

moins 100m²/g. Bien entendu, toutes les valeurs de surface données plus haut au sujet de l'aluminate aux températures de 800°C et de 900°C s'appliquent aussi ici.

Le procédé de préparation de l'aluminate et de sa composition précurseur va maintenant être décrit.

5 La première étape de ce procédé consiste à mettre en présence dans un milieu solvant un sel, un sol ou un alcoxyde de zinc et un alcoxyde d'aluminium avec éventuellement un sel, un sol ou un alcoxyde d'au moins un additif précité. Le sel ou l'alcoxyde de zinc, de même que le sel ou l'alcoxyde de l'additif doivent être solubles
10 dans le milieu solvant. Le sel de zinc ou de l'additif est par exemple un sel inorganique comme un nitrate ou un chlorure ou encore un sel organique comme un citrate, un oxalate ou un acétate. L'alcoxyde d'aluminium peut être par exemple un éthoxyde, un butoxyde ou un isopropoxyde.

 Le milieu solvant est choisi parmi tout milieu dans lequel le sel ou l'alcoxyde de zinc et l'alcoxyde d'aluminium sont solubles. Généralement, on utilise un solvant
15 alcoolique. Comme solvant alcoolique, on peut mentionner les mono-alcools saturés et plus particulièrement ceux à chaîne courte (par exemple en C₈ au plus) comme le méthanol, l'éthanol, le propanol, le butanol. Il est possible aussi d'utiliser les alcools insaturés et les polyalcools tels que par exemple l'éthylène glycol, le propylène glycol, l'héxylène glycol, le propanediol, le butanediol. On peut aussi utiliser une cétone comme
20 l'acétylacétone.

 La mise en présence des réactifs dans le milieu solvant peut se faire d'une manière quelconque. Toutefois, selon un mode de réalisation particulier de l'invention, on met en présence le sel de zinc et l'alcoxyde d'aluminium en ajoutant à l'alcoxyde d'aluminium, qui constitue un pied de cuve, le sel de zinc dans le milieu solvant, c'est à
25 dire préalablement dissous dans ce milieu.

 On notera ici que, selon une autre variante de l'invention, il est possible de chauffer le mélange ainsi obtenu. Ceci permet de favoriser la dissolution des sels et de mieux contrôler l'étape suivante d'hydrolyse et de précipitation.

 La deuxième étape du procédé de l'invention consiste à hydrolyser le mélange
30 obtenu à l'étape précédente.

 Cette hydrolyse se fait par addition d'eau au mélange. Selon une caractéristique du procédé de l'invention, on effectue l'hydrolyse en utilisant une quantité d'eau en excès par rapport à l'alcoxyde d'aluminium. Cet excès est déterminé par le rapport mole d'H₂O/mole d'alcoxyde d'aluminium. Généralement, ce rapport peut être d'au moins 6,
35 plus particulièrement d'au moins 10 et encore plus particulièrement d'au moins 20. Toutefois, dans le cas de la préparation d'un aluminate déficitaire en zinc, ce rapport peut être plus faible. Plus précisément, dans le cas de la préparation d'un aluminate

présentant un rapport Zn/Al inférieur à 0,4, le rapport mole d'H₂O/mole d'alcoxyde d'aluminium peut être d'au moins 3, plus particulièrement d'au moins 4.

L'eau peut être apportée sous la forme d'un mélange eau-alcool, l'alcool pouvant être notamment choisi parmi ceux mentionnés plus haut au sujet du milieu solvant. On peut citer plus particulièrement l'éthanol.

L'hydrolyse entraîne la formation d'un précipité des éléments.

Le précipité obtenu est séparé du milieu réactionnel par tout moyen connu, notamment par centrifugation.

On peut laver le précipité si nécessaire.

Le précipité peut ensuite éventuellement être séché.

On obtient à ce stade la composition précurseur de l'invention. L'aluminate est préparé en calcinant le précipité (composition précurseur) à une température d'au moins 500°C.

On peut mentionner un autre procédé de préparation d'un aluminate ou d'un précurseur selon l'invention dans le cas où celui-ci comprend un additif du type mentionné plus haut. Ce procédé consiste à ajouter l'additif non pas pendant la synthèse de l'aluminate mais par imprégnation soit de la composition précurseur, par exemple le précipité séché, soit de l'aluminate lui-même, c'est à dire le précipité calciné. L'imprégnation se fait en utilisant une solution d'un sel de l'additif du type donné précédemment par exemple.

On utilise plus particulièrement l'imprégnation à sec. L'imprégnation à sec consiste à ajouter au produit à imprégner un volume d'une solution aqueuse de l'élément qui est égal au volume poreux du solide à imprégner.

L'invention concerne par ailleurs un procédé de traitement de gaz d'échappement de véhicules automobiles dans lequel on utilise un système catalytique comprenant un aluminate tel que décrit ci-dessus.

L'invention concerne aussi un procédé dans lequel on utilise un système catalytique comprenant ce même aluminate pour le traitement de gaz pouvant comprendre des oxydes d'azote en vue de la réduction des émissions de ces oxydes d'azote.

Les gaz susceptibles d'être traités dans ce cas sont, par exemple, ceux issus de turbines à gaz, de chaudières de centrales thermiques ou encore de moteurs à combustion interne. Dans ce dernier cas, il peut s'agir notamment de moteurs diesel ou de moteurs fonctionnant en mélange pauvre.

L'aluminate de l'invention s'applique ainsi au traitement des gaz qui présentent une teneur élevée en oxygène et qui contiennent des oxydes d'azote, en vue de réduire les émissions de ces oxydes. Par gaz présentant une teneur élevée en oxygène, on entend des gaz présentant un excès d'oxygène par rapport à la quantité nécessaire

pour la combustion stoechiométrique des carburants et, plus précisément, des gaz présentant en permanence un excès d'oxygène par rapport à la valeur stoechiométrique $\lambda = 1$. La valeur λ est corrélée au rapport air/carburant d'une manière connue en soi notamment dans le domaine des moteurs à combustion interne. En d'autres termes,

5 l'aluminate de l'invention s'applique au traitement des gaz issus de systèmes du type décrit au paragraphe précédent et fonctionnant en permanence dans des conditions telles que λ soit toujours strictement supérieur à 1. Dans le cas des gaz présentant une teneur élevée en oxygène, l'aluminate de l'invention s'applique ainsi, d'une part, au traitement des gaz de moteur fonctionnant en mélange pauvre (lean burn) et qui

10 présentent une teneur en oxygène (exprimée en volume) généralement comprise entre 2,5 et 5% et, d'autre part, au traitement des gaz qui présentent une teneur en oxygène encore plus élevée, par exemple des gaz de moteurs du type diesel, c'est à dire d'au moins 5% ou de plus de 5%, plus particulièrement d'au moins 10%, cette teneur pouvant par exemple se situer entre 5 et 20%.

15 Les gaz contiennent un agent réducteur qui peut être un ou des hydrocarbures et une des réactions que l'on cherche à catalyser dans ce cas est la réaction HC (hydrocarbures) + NO_x.

Les hydrocarbures qui peuvent être utilisés comme agent réducteur pour l'élimination des NO_x sont notamment les gaz ou les liquides des familles des carbures saturés, des carbures éthyléniques, des carbures acétyléniques, des carbures aromatiques et les hydrocarbures des coupes pétrolières comme par exemple le

20 méthane, l'éthane, le propane, le butane, le pentane, l'hexane, l'éthylène, le propylène, l'acétylène, le butadiène, le benzène, le toluène, le xylène, le kérosène et le gaz oil.

Les gaz peuvent contenir aussi comme agent réducteur, des composés organiques contenant de l'oxygène. Ces composés peuvent être notamment les alcools du type par exemple alcools saturés comme le méthanol, l'éthanol ou le propanol; les éthers comme l'éther méthylique ou l'éther éthylique; les esters comme l'acétate de méthyle et les cétones.

25

Les gaz peuvent contenir aussi à titre d'agent réducteur de l'ammoniaque.

30 Dans cette application au traitement des gaz, l'aluminate peut être utilisé dans des compositions catalytiques qui peuvent se présenter sous diverses formes telles que granulés, billes, cylindres ou nid d'abeille de dimensions variables, ces compositions pouvant comprendre l'aluminate de l'invention sur tout support utilisé habituellement dans le domaine de la catalyse, comme, par exemple, ZrO₂, Al₂O₃, TiO₂, CeO₂, SiO₂ ou leurs mélanges.

35

L'invention concerne aussi plus particulièrement un système catalytique pour les procédés de traitement de gaz décrits plus haut. Ce système est caractérisé en ce qu'il comprend un aluminate sur un substrat. Un tel système comprend généralement un

revêtement (wash coat) incorporant l'aluminate et un support du type décrit ci-dessus, le revêtement étant déposé sur un substrat du type par exemple monolithe métallique ou en céramique.

Les systèmes sont montés d'une manière connue dans les pots d'échappement des véhicules dans le cas de l'application au traitement des gaz d'échappement.

L'invention concerne aussi enfin l'utilisation d'un aluminat ou d'une composition précurseur tels que décrits ci-dessus pour la fabrication d'un tel système catalytique. Des exemples vont maintenant être donnés.

10 EXEMPLE 1

Cet exemple concerne la préparation de ZnAl_2O_4 .

On utilise les matières premières suivantes :

$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ cristallisé, poids moléculaire : 297,47, à 99% de pureté

Tri-sec-butoxyde d'aluminium $(\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{Al}$ à 97% de pureté

15 Héxylène glycol (2-méthyl 2,4 pentanediol) à 99% de pureté

Ethanol absolu poids moléculaire : 46,07g; d : 0,79g/cm³

On dissout 1,25 mole du sel de zinc dans 1l d'héxylène glycol. On ajoute cette solution à 2,5 moles du tri-sec-butoxyde d'aluminium préalablement introduit dans le réacteur, en une seule fois sous forte agitation (500t/mn). On chauffe le mélange jusqu'à 70°C et on le maintient 2 heures à cette température. On ajoute ensuite un mélange eau/éthanol (50/50 en volume) avec un débit de 5ml/mn. Le rapport eau/tri-sec butoxyde d'aluminium est égal à 28. On laisse refroidir le milieu sous agitation pendant une nuit. On sépare le précipité obtenu par centrifugation. On sèche le précipité en étuve en couche mince à 70°C pendant 48h. On calcine enfin le produit. La montée en température se fait à 5°C/mn. On maintient ensuite la température en palier à la valeur et sur les durées données ci-dessous.

Après calcination 6 heures à 600°C, la surface spécifique du produit est de 136m²/g.

Après calcination 6 heures à 700°C, la surface spécifique du produit est de 125m²/g.

Après calcination 8 heures à 800°C, la surface spécifique du produit est de 115m²/g.

Après calcination 2 heures à 900°C, la surface spécifique du produit est de 101m²/g.

Après calcination 2 heures à 1000°C, la surface spécifique du produit est de 76m²/g et elle est de 53m²/g après 6 heures à la même température.

Après calcination 6 heures à 1000°C dans un milieu $\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2$ à 10% d' H_2O en volume la surface reste égale à 53m²/g. On obtient le même résultat pour une

calcination 6 heures à 1000°C dans un milieu $O_2/H_2O/N_2$ à 10% d' H_2O et 10% d' O_2 en volume.

EXEMPLE 2

- 5 Le précipité obtenu dans l'exemple 1 est séché 48h à 70°C. Il est ensuite imprégné avec une solution de $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ dissout dans l'éthanol La technique utilisée est l'imprégnation à sec. La quantité de Sn déposée est égale à 1,6% en poids par rapport à l'oxyde d'aluminate de zinc. Le produit ainsi obtenu est séché en étuve 2h à 110°C puis calciné 8h à 800°C (vitesse de montée 5°C/min).
- 10 La surface spécifique du produit ainsi obtenu est égale à 115 m²/g.

EXEMPLE 3

- Cet exemple concerne la préparation de $ZnAl_{1,8}Ga_{0,2}O_4$
- On utilise les mêmes matières premières que dans l'exemple 1 avec en outre un
- 15 solution de $Ga(NO_3)_3$ à 1,807 mol/l $d=1,365g/cm^3$.
- On dissout 1,25 mole du sel de zinc dans 1 litre d'hexylène glycol puis on introduit 0,25 mole de nitrate de gallium.
- On ajoute cette solution à 2,25 mole de tri-sec- butoxyde d'aluminium préalablement introduit dans le réacteur sous forte agitation (500tr/min). Le mélange est
- 20 chauffé à 70°C et maintenu pendant 2 heures à cette température. On ajoute alors un mélange eau/éthanol (50/50 en volume) avec un débit de 5 ml/min. Le rapport eau/tri-sec butoxyde d'aluminium est égal à 25. On laisse refroidir le milieu sous agitation pendant une nuit. On sépare le précipité obtenu par centrifugation. Le précipité obtenu est séché en couche mince à 70°C pendant 48h puis calciné 8 heures à 800°C (vitesse
- 25 de montée 5°C/min).
- La surface spécifique du produit ainsi obtenu est égale à 113 m²/g.

EXEMPLE 4

- Cet exemple concerne la préparation de $Zn_{0,95}Ca_{0,05}Al_2O_4$
- 30 On utilise les mêmes matières premières que dans l'exemple 1 avec en outre un solution de $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ à 98% de pureté.
- On dissout 1,19 mole du sel de zinc dans 1 litre d'hexylène glycol puis on introduit 0,06 mole de nitrate de calcium.
- On ajoute cette solution à 2,5 mole de tri-sec-butoxyde d'aluminium préalablement
- 35 introduit dans le réacteur sous forte agitation (500tr/min). Le mélange est chauffé à 70°C et maintenu pendant 2 heures à cette température. On ajoute alors un mélange au/éthanol (50/50 en volume) avec un débit de 5 ml/min. Le rapport eau/tri-sec butoxyde d'aluminium est égal à 28. On laisse refroidir le milieu sous agitation pendant

une nuit. On sépare le précipité obtenu par centrifugation. Le précipité obtenu est séché en couche mince à 70°C pendant 48h puis calciné 8 heures à 800°C (vitesse de montée 5°C/min).

La surface spécifique du produit ainsi obtenu est égale à 119 m²/g.

5

EXEMPLE 5

Cet exemple concerne la préparation de $\text{Zn}_{0.95}\text{Li}_{0.05}\text{Al}_2\text{O}_4$.

On utilise les mêmes matières premières que dans l'exemple 1 avec en outre un solution de $\text{Li}(\text{NO}_3)$ à 99% pureté.

10 On dissout 1,19 mole du sel de zinc dans 1 litre d'hexylène glycol puis on introduit 0,06 mole de nitrate de lithium.

On ajoute cette solution à 2,5 mole de tri-sec- butoxyde d'aluminium préalablement introduit dans le réacteur sous forte agitation (500tr/min). Le mélange est chauffé à 70°C et maintenu pendant 2 heures à cette température. On ajoute alors un
15 mélange eau/éthanol (50/50 en volume) avec un débit de 5 ml/min. Le rapport eau/tri-sec butoxyde d'aluminium est égal à 28. On laisse refroidir le milieu sous agitation pendant une nuit. On sépare le précipité obtenu par centrifugation. Le précipité obtenu est séché en couche mince à 70°C pendant 48h puis calciné 8 heures à 800°C (vitesse de montée 5°C/min).

20 La surface spécifique du produit ainsi obtenu est égale à 108 m²/g.

EXEMPLE 6

Cet exemple concerne un aluminat de formule ZnAl_2O_4 qui comprend de l'argent comme additif.

25 Le précipité obtenu dans l'exemple 1 est séché 48h à 70°C. Il est ensuite imprégné avec une solution de AgNO_3 (99,8%). La technique utilisée est l'imprégnation à sec. La quantité d'argent déposée est égale à 1,6% en poids par rapport à l'oxyde d'aluminat de zinc. Le produit ainsi obtenu est séché en étuve 2h à 110°C puis calciné 8h à 800°C (vitesse de montée 5°C/min).

30 La surface spécifique du produit ainsi obtenu est égale à 90 m²/g.

EXEMPLE 7

On procède comme dans l'exemple 1 pour la préparation d'aluminates de zinc présentant des rapports Zn/Al différents. On utilise les mêmes matières premières dans
35 les proportions nécessaires. Pour les produits 7-1 à 7-3 le rapport mole d' H_2O /mole d'alcoxyde d'aluminium est de 28. Pour les produits 7-4 à 7-6 ce rapport est de 4. On donne ci-dessous les caractéristiques des produits préparés.

Produits	Formule	Surface spécifique (8h 800°C) en m ² /g
7-1	$Zn_{1,05}Al_2O_4$	88
7-2	$Zn_{0,95}Al_2O_4$	92
7-3	$Zn_{0,8}Al_2O_4$	140
7-4	$Zn_{0,6}Al_2O_4$	102
7-5	$Zn_{0,4}Al_2O_4$	139
7-6	$Zn_{0,3}Al_2O_4$	110

EXEMPLE 8

Dans cet exemple les produits obtenus dans les exemples précédents sont testés pour évaluer leurs performances catalytiques.

- 5 On charge 0,2g du catalyseur en poudre dans un réacteur en quartz. La poudre utilisée a préalablement été compactée puis broyée et tamisée de manière à isoler la tranche granulométrique comprise entre 0,125 et 0,250mm.

Le mélange réactionnel à l'entrée du réacteur a la composition suivante (en volume) :

- 10 - NO = 300vpm
 - C₃H₆ = 150vpm ou 450vpm
 - C₃H₈ = 150vpm ou 450vpm
 - CO = 350 vpm
 - O₂ = 10%
 15 - CO₂ = 10%
 - H₂O = 10%
 - N₂ = qsp 100%

Le débit global est de 30 NI/h.

La VVH est de l'ordre de 200000 h⁻¹.

- 20 Les signaux de HC (C₃H₆+C₃H₈), NO et NO_x (NO_x = NO + NO₂) sont enregistrés en permanence ainsi que la température dans le réacteur.

Le signal de HC est donné par un détecteur BECKMAN d'HC totaux, basé sur le principe de la détection par ionisation de flamme.

- 25 Les signaux de NO et NO_x sont donnés par un analyseur de NO_x ECOPHYSICS, basé sur le principe de la chimie-luminescence : il donne les valeurs de NO, NO_x et NO₂, cette dernière étant calculée par différence des signaux de NO_x et NO.

L'activité catalytique est mesurée à partir des signaux HC, NO et NO_x en fonction de la température lors d'une montée en température programmée de 150 à 700°C à raison de 15°C/mn et à partir des relations suivantes :

- 30 - Le taux de conversion de NO (TNO) en % qui est donné par :

$T(\text{NO}) = 100(\text{NO}^\circ - \text{NO}) / \text{NO}^\circ$ avec NO° signal de NO à l'instant $t = 0$ qui correspond au signal de NO obtenu avec le mélange réactionnel lors du by-pass du réacteur catalytique et NO est le signal de NO à l'instant t .

- Le taux de conversion de HC (THC) en % qui est donné par :

- 5 $T(\text{HC}) = 100(\text{HC}^\circ - \text{HC}) / \text{HC}^\circ$ avec HC° signal de HC à l'instant $t = 0$ qui correspond au signal de HC obtenu avec le mélange réactionnel lors du by-pass du réacteur catalytique et HC est le signal de HC à l'instant t .

- Le taux de conversion des NO_x ($T\text{NO}_x$) en % qui est donné par :

- 10 $T(\text{NO}_x) = 100(\text{NO}_x^\circ - \text{NO}_x) / \text{NO}_x^\circ$ avec NO_x° signal de NO_x à l'instant $t = 0$ qui correspond au signal de NO_x obtenu avec le mélange réactionnel lors du by-pass du réacteur catalytique et NO_x est le signal de NO_x à l'instant t .

- 15 On donne dans le tableau 1 ci-dessous les résultats obtenus avec le produit de l'exemple 1 calciné 8h à 800°C et pour un mélange réactionnel dans lequel $\text{NO} = 300\text{vpm}$, $\text{C}_3\text{H}_6 = \text{C}_3\text{H}_8 = 150\text{vpm}$, soit un rapport HC_1/NO de 3 (HC_1 étant exprimé en nombre de carbone soit ici $6 \times 150/300$).

Tableau 1

Température (°C)	T(HC) (%)	T(NO) (%)	T(NO_x) (%)
350	0,6	1,1	1,3
400	1	2,1	2
450	6	8,8	7,9
500	24,8	23,3	23,7
550	46,4	44,5	44,3
600	75,6	59,5	59,4
650	99	28	25,8

- 20 On donne dans le tableau 2 ci-dessous les résultats obtenus avec le produit de l'exemple 1 calciné 8h à 800°C, pour un mélange réactionnel dans lequel $\text{NO} = 300\text{vpm}$, $\text{C}_3\text{H}_6 = \text{C}_3\text{H}_8 = 450\text{vpm}$, soit un rapport HC_1/NO de 9.

Tableau 2

Température (°C)	T(HC) (%)	T(NO) (%)	T(NOx) (%)
350	0,8	0,2	1,4
400	1,8	0	1,4
450	7,5	4,8	6,2
500	29	32,1	32,8
550	50,9	71,5	70,9
600	71,9	87,9	86,4
650	95	69	63,9

On donne dans le tableau 3 ci-dessous les résultats obtenus avec le produit de l'exemple 1 calciné 2h à 900°C et pour le même mélange réactionnel que dans l'exemple 1 soit un rapport HC₁/NO de 3.

Tableau 3

Température (°C)	T(HC) (%)	T(NO) (%)	T(NOx) (%)
350	0,3	0	0
400	0,7	0	0
450	2,1	1,2	2
500	10,5	11	11,3
550	3,1	28,2	28,5
600	68,6	52,6	52,9
650	97,9	28,7	27,5

10

On donne dans le tableau 4 ci-dessous les résultats obtenus avec le produit de l'exemple 1 calciné 2h à 1000°C et pour le même mélange réactionnel que dans l'exemple 1 soit un rapport HC₁/NO de 3.

Tableau 4

Température (°C)	T(HC) (%)	T(NO) (%)	T(NO _x) (%)
350	0	0	0
400	0	0	0
450	1,3	1,5	1,2
500	9,4	12,5	12,2
550	34,1	37,6	37,5
600	80,9	51,7	51,2
650	100	21,5	18,3

- 5 On donne dans le tableau 5 ci-dessous les résultats obtenus avec le produit de l'exemple 2 calciné 2h à 800°C et pour le même mélange réactionnel que dans le premier cas du produit de l'exemple 1 soit un rapport HC₁/NO de 3.

Tableau 5

10

Température (°C)	T(HC) (%)	T(NO) (%)	T(NO _x) (%)
350	0	2,2	2,6
400	0,9	3,3	3,7
450	5,6	10,9	11,2
500	25	32	32,2
550	49	38,4	38,1
600	63,3	31,1	28,6
650	87,4	26,8	21,2

On donne dans le tableau 6 ci-dessous les résultats obtenus avec le produit de l'exemple 2 calciné 2h à 800°C pour un mélange réactionnel dans lequel NO = 300vpm, C₃H₆ = C₃H₈ = 450vpm, soit un rapport HC₁/NO de 9.

15

Tableau 6

Température (°C)	T(HC) (%)	T(NO) (%)	T(NOx) (%)
350	2,6	1,3	1,3
400	6,1	3,8	3,2
450	13,9	12,5	12,4
500	35,1	47,3	47,3
550	55,4	54,4	54,1
600	71,8	42	41,7
650	96,7	31,9	29,8

- 5 On donne dans le tableau 7 ci-dessous les résultats obtenus avec le produit de l'exemple 7 calciné 2h à 800°C et pour un mélange réactionnel avec un rapport HC₁/NO de 3. En outre, le produit est utilisé dans une quantité de 100mg de poudre avec 100mg de SiC.

10

Tableau 7

Température (°C)	T(HC) (%)	T(NO) (%)	T(NOx) (%)
350	2,6	2,1	2,6
400	2,9	1,4	2,1
450	4,8	4,2	4,2
500	21,1	26,6	26,2
550	63	46,4	45
600	90	34,5	30,1
650	98,9	24,5	7

- 15 On donne dans le tableau 8 ci-dessous, les % NOx maximaux obtenus, et la température correspondante, avec des produits de l'exemple 8 calcinés 2h à 800°C et pour un mélange réactionnel présentant un rapport HC₁/NO de 3. En outre, les produits sont utilisés dans une quantité de 100mg de poudre avec 100mg de SiC.

Tableau 8

Produits	% NOx et température
7-3	35% 620°C
7-4	38% 625°C
7-5	42% 600°C
7-6	46% 600°C

REVENDICATIONS

- 1- Aluminate de zinc, caractérisé en ce qu'il présente après calcination à 800°C, 8 heures, une surface spécifique d'au moins 85m²/g.
- 2- Aluminate de zinc selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il présente après calcination à 800°C, 8 heures, une surface spécifique d'au moins 100m²/g.
- 3- Aluminate de zinc selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il présente après calcination à 900°C, 2 heures, une surface spécifique d'au moins 70m²/g, plus particulièrement d'au moins 80m²/g.
- 4- Aluminate de zinc selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il présente après calcination à 1000°C, 6 heures, une surface spécifique d'au moins 50m²/g, plus particulièrement d'au moins 70m²/g.
- 5- Aluminate de zinc selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il présente après calcination à 1000°C, 6 heures, dans un milieu H₂O/N₂ à 10% d'H₂O en volume, une surface spécifique d'au moins 50m²/g.
- 6- Aluminate de zinc selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend au moins un additif choisi parmi les éléments des groupes IA, IIA, VIIA à IB de la classification périodique et parmi l'étain, le gallium et les terres rares.
- 7- Composition précurseur d'un aluminate de zinc, caractérisée en ce qu'elle comprend des composés du zinc et de l'aluminium et en ce qu'elle est susceptible de former après calcination un aluminate de zinc, cet aluminate présentant après calcination à 800°C, 8 heures, une surface spécifique d'au moins 85m²/g.
- 8- Composition selon la revendication 7, caractérisée en ce qu'elle est susceptible de former un aluminate présentant après calcination à 800°C, 8 heures, une surface spécifique d'au moins 90m²/g, plus particulièrement d'au moins 100m²/g.
- 9- Composition selon la revendication 7 ou 8, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre au moins un composé d'un élément choisi parmi ceux des groupes IA, IIA, VIIA à IB de la classification périodique et parmi l'étain, le gallium et les terres rares.

10- Procédé de préparation d'un aluminat selon l'une d s revendications 1 à 6 ou d'une composition précurseur selon l'une des revendications 7 à 9, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

- 5 - on met en présence dans un milieu solvant un sel, un sol ou un alcoxyde de zinc et un alcoxyde d'aluminium avec éventuellement un sel, un sol ou un alcoxyde d'au moins un additif précité;
- on effectue une hydrolyse du mélange ainsi formé par addition d'eau en une quantité en excès par rapport à l'alcoxyde d'aluminium;
- on récupère le précipité formé et on le sèche éventuellement, ce par quoi on obtient la composition précurseur;
- 10 - le cas échéant, on calcine ledit précipité, ce par quoi on obtient l'aluminat.

11- Procédé de préparation d'un aluminat comprenant un additif selon la revendication 6 ou d'une composition précurseur comprenant un composé d'un élément selon la revendication 9, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

- 15 - on met en présence dans un milieu solvant un sel, un sol ou un alcoxyde de zinc et un alcoxyde d'aluminium;
- on effectue une hydrolyse du mélange ainsi formé par addition d'eau en une quantité en excès par rapport à l'alcoxyde d'aluminium;
- 20 - on récupère le précipité formé et on le sèche éventuellement, ce par quoi on obtient la composition précurseur;
- le cas échéant, on calcine ledit précipité, ce par quoi on obtient l'aluminat.
- on imprègne la composition précurseur ou l'aluminat par une solution d'un sel de l'additif ou de l'élément précité.

25

12- Procédé selon la revendication 10 ou 11, caractérisé en ce qu'on utilise comme milieu solvant un solvant alcoolique.

13- Procédé selon la revendication 10, 11 ou 12, caractérisé en ce qu'on ajoute l'eau sous la forme d'un mélange eau-alcool.

30

14- Procédé selon l'une des revendications 10 à 13, caractérisé en ce qu'on met en présence le sel de zinc et l'alcoxyde d'aluminium en ajoutant à l'alcoxyde d'aluminium le sel de zinc dans le milieu solvant.

35

15- Procédé selon l'une d s r vendications 10 à 14, caractérisé en ce qu'on calcine le précipité à une température d'au moins 500°C.

- 16- Procédé d traitement de gaz en vue de la réduction des émissions d'oxydes d'azote, caractérisé en ce qu'on utilise un système catalytique comprenant un aluminat selon l'une des revendications 1 à 6.
- 5 17- Procédé de traitement de gaz d'échappement de véhicules automobiles, caractérisé en ce qu'on utilise un système catalytique comprenant un aluminat selon l'une des revendications 1 à 6.
- 10 18- Procédé de traitement de gaz de véhicules automobiles, caractérisé qu'on utilise un système catalytique comprenant un aluminat selon l'une des revendications 1 à 6, les gaz présentant une teneur élevée en oxygène.
- 15 19- Système catalytique pour la mise en oeuvre d'un procédé selon la revendication 16, 17 ou 18, caractérisé en ce qu'il comprend un aluminat selon l'une des revendications 1 à 6 sur un substrat.
- 20 20- Utilisation d'un aluminat selon l'une des revendications 1 à 6 ou d'une composition précurseur selon l'une des revendications 7 à 9 pour la fabrication d'un système catalytique selon la revendication 19.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR 99/01210

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 B01J23/06 B01D53/56 B01D53/94

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 B01J B01D C01F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 9532 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E19, AN 95-243517 XP002091267 & JP 07 149519 A (KAWAKEN FINE CHEM CO LTD), 13 June 1995 (1995-06-13)	1-5, 7, 8
A	abstract --- -/--	10, 12, 14

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

3 August 1999

Date of mailing of the international search report

24/08/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Zuurdeeg, B

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 99/01210

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 115, no. 8, 26 August 1991 (1991-08-26) Columbus, Ohio, US; abstract no. 77073, INOUE, MASASHI ET AL: "Synthesis of double oxides having spinel structure (zinc aluminate, zinc gallate) by the glycothermal method" XP002091651	1-5,7,8
A	abstract & NIPPON KAGAKU KAISHI, no. 7, 1991, pages 1036-1038, ----	10,12,14
A	VALENZUELA M.A.; BOSCH P.; AGUILAR-RIOS G.; MONTOYA A.; SCHIFTER I.: "Comparison between sol-gel, coprecipitation and wet mixing synthesis of ZnAl ₂ O ₄ " JOURNAL OF SOL-GEL SCIENCE AND TECHNOLOGY., vol. 8, no. 1-3, 1997, pages 107-110, XP002091286 DORDRECHT NL page 107, column 2, line 3 - line 9 page 108, column 1, line 10 - page 109, column 1, line 4 table 1 ----	1-5,7,8, 10,12-15
A	OTERO AREAN, C. ET AL: "Preparation and characterization of spinel-type high surface area Al ₂ O ₃ -ZnAl ₂ O ₄ mixed metal oxides by an alkoxide route" MICROPOROUS MATERIALS, vol. 8, no. 3,4, 1997, pages 187-192, XP002091650 ----	1-5,7,8, 10,12, 14,15
A	EP 0 676 232 A (RHONE POULENC CHIMIE) 11 October 1995 (1995-10-11) claims 1-9 column 1, line 25 - line 47 ----	1,16-20
A	US 3 904 553 A (CAMPBELL LARRY E ET AL) 9 September 1975 (1975-09-09) -----	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 99/01210

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 7149519 A	13-06-1995	NONE	
EP 0676232 A	11-10-1995	FR 2718371 A	13-10-1995
		AU 699947 B	17-12-1998
		AU 1624595 A	26-10-1995
		BR 9501501 A	07-11-1995
		CA 2146601 A	09-10-1995
		CN 1113452 A	20-12-1995
		HU 71068 A	28-11-1995
		JP 7284662 A	31-10-1995
		US 5736114 A	07-04-1998
		US 5876681 A	02-03-1999
US 3904553 A	09-09-1975	NONE	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Der. Internationale No

PCT/FR 99/01210

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 6 B01J23/06 B01D53/56 B01D53/94

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 B01J B01D C01F

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 9532 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E19, AN 95-243517 XP002091267 & JP 07 149519 A (KAWAKEN FINE CHEM CO LTD), 13 juin 1995 (1995-06-13)	1-5, 7, 8
A	abrégé --- -/--	10, 12, 14

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

3 août 1999

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

24/08/1999

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Zuurdeeg, B

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Den International No

PCT/FR 99/01210

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 115, no. 8, 26 août 1991 (1991-08-26) Columbus, Ohio, US; abstract no. 77073, INOUE, MASASHI ET AL: "Synthesis of double oxides having spinel structure (zinc aluminate, zinc gallate) by the glycothermal method" XP002091651	1-5,7,8
A	abrégé & NIPPON KAGAKU KAISHI, no. 7, 1991, pages 1036-1038, ----	10,12,14
A	VALENZUELA M.A.; BOSCH P.; AGUILAR-RIOS G.; MONTOYA A.; SCHIFTER I.: "Comparison between sol-gel, coprecipitation and wet mixing synthesis of ZnAl ₂ O ₄ " JOURNAL OF SOL-GEL SCIENCE AND TECHNOLOGY., vol. 8, no. 1-3, 1997, pages 107-110, XP002091286 DORDRECHT NL page 107, colonne 2, ligne 3 - ligne 9 page 108, colonne 1, ligne 10 - page 109, colonne 1, ligne 4 tableau 1 ----	1-5,7,8, 10,12-15
A	OTERO AREAN, C. ET AL: "Preparation and characterization of spinel-type high surface area Al ₂ O ₃ -ZnAl ₂ O ₄ mixed metal oxides by an alkoxide route" MICROPOROUS MATERIALS, vol. 8, no. 3,4, 1997, pages 187-192, XP002091650 ----	1-5,7,8, 10,12, 14,15
A	EP 0 676 232 A (RHONE-POULENC CHIMIE) 11 octobre 1995 (1995-10-11) revendications 1-9 colonne 1, ligne 25 - ligne 47 ----	1,16-20
A	US 3 904 553 A (CAMPBELL LARRY E ET AL) 9 septembre 1975 (1975-09-09) -----	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Den : Internationale No

PCT/FR 99/01210

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
JP 7149519 A	13-06-1995	AUCUN	
EP 0676232 A	11-10-1995	FR 2718371 A	13-10-1995
		AU 699947 B	17-12-1998
		AU 1624595 A	26-10-1995
		BR 9501501 A	07-11-1995
		CA 2146601 A	09-10-1995
		CN 1113452 A	20-12-1995
		HU 71068 A	28-11-1995
		JP 7284662 A	31-10-1995
		US 5736114 A	07-04-1998
		US 5876681 A	02-03-1999
US 3904553 A	09-09-1975	AUCUN	



1
2
3

1
2
3